



Valorisation des déchets cellulosiques tunisiens

Fedia Bettaieb

► To cite this version:

Fedia Bettaieb. Valorisation des déchets cellulosiques tunisiens. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes; Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie), 2015. Français. NNT : 2015GREAI059 . tel-01247661

HAL Id: tel-01247661

<https://theses.hal.science/tel-01247661>

Submitted on 4 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ
GRENOBLE
ALPES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

préparée dans le cadre d'une cotutelle entre

l'Université Grenoble Alpes

Spécialité : Mécanique des fluides, Procédés, Energétique

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 - 7 août 2006

et de l'Université Monastir

Spécialité : Chimie

Présentée par

Fedia BETTAIEB EP KHIARI

Thèse dirigée par **Pr. Alain DUFRESNE** et **Pr. Mohamed Farouk MHENNI**

codirigée par **Pr. Mohamed Naceur BELGACEM**

préparée au laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), UMR 5518 dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Matériaux, Energétique, Environnement, Procédés, Production »

et au l'Unité de Recherche en Chimie Appliquée et Environnement, UR : CEA 13 ES 63 dans le cadre de l'Ecole Doctorale Matériaux, Dispositifs et Microsystèmes

Valorisation des déchets cellulosiques tunisiens

Thèse soutenue publiquement le **26-09-2015**,
devant le jury composé de :

Pr. Mustapha Majdoub

Professeur de L'université de Monastir, Président

Pr. Etienne Fleury

Professeur de l'INSA de Lyon, Rapporteur

Pr. Sami Boufi

Professeur de L'université de Sfax, Rapporteur

Pr. Alain Dufresne

Professeur de l'INP Grenoble, Membre

Pr. Mohamed Farouk Mheni

Professeur de L'université de Monastir, Membre

Pr. Mohamed Naceur Belgacem

Professeur de l'INP Grenoble, Membre



Dédicaces

Il est naturel que ma pensée la plus forte aille vers mes parents, à qui je dois la vie et une part essentielle de ma personnalité. Qu'ils sachent que l'amour qu'ils me donnent continue à m'animer et me permettent d'envisager l'avenir comme un défi. Ce travail est dédié à :

À ma mère, merci de m'avoir toujours fait confiance et de m'avoir toujours soutenu, même pour ce fameux jour. Je t'aime.

A la mémoire de mon père Mohamed El-Mouldi qui nous a quitté sans voir le fruit de mon travail, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études que dieu ait son âme, les jours passent mais la douleur reste la même, je t'aime papatii et je ne cesserai jamais de te pleurer, je ne t'oublierai jamais. Si tu m'entends là où tu es j'aimerais tout simplement te dire que tu me manques.

A ma grand-mère Mimouna,

A mon frère Ahmed et à ma soeur Hanène,

A mon super chef Mohamed Naceur Belgacem, je garderai dans mon cœur ta générosité, ta compréhension et ton efficacité. Pour tout ce que tu m'as donné, je te remercie très sincèrement.

Je ne peux pas oublier mon mari RAMZI qui partage ma vie. Ramzi, je te remercie pour ton amour, ton écoute, tes encouragements et ton soutien dans les moments heureux et plus difficiles. Je t'aime.

A toutes les membres des familles Bettaïeb, Khalfalah et celle de ma belle famille Khiari,

A tous mes ami(e) s.

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de collaboration entre le Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2) et l'Unité de Recherche en Chimie Appliquée et Environnement (UR-CAE : 13-ES-63) à la Faculté des Sciences de Monastir - Tunisie. Je profite de l'occasion pour remercier pour l'aide financière de la part l'institut Français de coopération Tunisie « IFC-Tunisie », la Mobilité Internationale de la Région Rhône-Alpes « CMIRA » et le Comité Mixte pour la Coopération Universitaire (CMCU). Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Tout d'abord, mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Pr. Mustapha Majdoub pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Que vous soyez assuré de mon entière reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement les membres du jury d'avoir participé à ma soutenance de thèse ce qui m'a valu le titre de docteur. Pr. Sami Boufi et Pr. Etienne Fleury d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Vos remarques pertinentes et vos conseils précieux m'ont beaucoup aidé à améliorer la qualité de ce travail. Soyez assurés, chers professeurs, de mon estime et de ma profonde gratitude.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements et ma reconnaissance à mes quatre directeurs de thèse, Mohamed Naceur Belgacem, Ramzi Khiari, Alain Dufresne et Mohamed Farouk Mhenni qui ont su me faire profiter chacun à sa façon de leurs nombreuses qualités et compétences. Je leur suis reconnaissante de la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien ce projet et de la disponibilité dont ils ont pu faire preuve malgré leurs emplois du temps surchargés.

Je voudrais remercier tout le personnel du LGP2, les administratifs, les techniciens, thésards, post-doctorants... que j'ai rencontré et qui à un moment ou à un autre de ces 3 années m'ont prodigué des conseils scientifiques, fourni une aide matérielle et technique, ou tout simplement humaine.

Un grand merci à: Besma, Awatef, Ahlem, Besma, Lamya, Karima, Emmanuelle, Gérard, Seema, Elsa, Jennifer, Sylvie, Anne-Marie, Mazen, Lydia, Julien, Davide, Céline, Karine,

Stéphane, Franck, Aurélie, Raphael, Cécile, Bertine, Ara, José, Satiyajit, Robin, Karim, charlotte, Xavier, ...

Un remerciement spécial s'adresse à Mr Jean-Luc Putaux pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, sa rigueur, sa sympathie. J'ai pu également bénéficier de sa connaissance inépuisable de la microscopie électronique en transmission.

Mes sincères remerciements vont à tous les professeurs de département de Chimie à la Faculté des Sciences de Monastir et de Gafsa, je leur exprime ma gratitude pour leurs encouragements et leurs conseils.

Pour terminer, je voudrais remercier ma famille (Bettaieb) ainsi que ma belle famille (Khiari) : Leur soutien, leurs encouragements, leur optimisme et la confiance qu'ils ont en moi, m'ont donné l'envie et le courage de continuer jour après jour.

SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

Liste des abréviations, des symboles, des tableaux et des figures

Introduction Générale **P02**

Quelques données générales sur la *Posidonia oceanica* et la *vitis vinifera* L. **P07**

Présentation des voies potentielles de valorisation et des procédés associés notamment à la préparation de nanocellulose

I. Introduction **P09**

II. Généralités sur les biomasses étudiées : la posidonie (*Posidonia oceanica*) et la vigne (*vitis vinifera* L.) **P10**

II.1. La posidonie (*Posidonia oceanica*) **P10**

II.1.1. Origine et description **P10**

II.1.2. Cycle de vie de la *Posidonia oceanica* **P12**

II.1.3. Répartition géographique **P13**

II.1.4. Voies de valorisation de *Posidonia oceanica* **P14**

II.2. la vigne (*Vitis vinifera* L.) **P16**

II.2.1. Les différentes espèces de vignes **P17**

II.2.2. La morphologie de la vigne **P19**

II.2.3. Le cycle de vie de la vigne **P20**

II.2.4. La valorisation des différents organes de la vigne **P21**

III. la biomasse végétale : composition chimique et organisation- structure des parois végétales **P24**

III.1. La composition chimique **P24**

III.1.1. La cellulose **P24**

III.1.2. Les hémicelluloses **P30**

III.1.3. La lignine **P31**

III.1.4. Les pectines **P34**

III.2. Les fibres lignocellulosiques : organisation et structure des parois **P34**

IV. La nanocellulose : Terminologies, NCC et NFC **P38**

IV.1. Nanocristaux de cellulose (NCC) **P39**

IV.2. Nanofibres de cellulose **P43**

IV.2.1. Préparation des nanofibrilles de cellulose **P46**

Références **P49**

Matériels et méthodes **P63**

I. Introduction **P65**

II. Matériaux et réactifs utilisés **P65**

II.1. Matériaux **P65**

II.1.1. La posidonie (*Posidonia oceanica*) **P65**

II.1.2. La tige de vigne **P66**

II.2. Réactifs et solvants **P67**

III. Préparation de divers matériaux cellulosiques à partir de la posidonie et la tige de vigne **P67**

III.1. Les analyses chimiques	P67
III.1.1. Siccité	P67
III.1.2. Rendement	P68
III.1.3. Taux de cendre	P68
III.1.4. Taux de lignines	P68
III.1.5. Nombre de Kappa	P69
III.1.6. Taux de matières extractibles	P69
III.2. Holocellulose	P69
III.3. Cellulose	P70
III.4. Les nanocelluloses	P71
III.4.1. Les nanocristaux de cellulose	P71
III.4.1.1. Equipements utilisés pour la préparation des NCC	P71
III.4.1.2. Suspensions de nanocristaux de cellulose	P72
III.4.2. Les nanofibrilles de cellulose	P73
III.5. Préparations de film de nanocomposites	P76
IV. Techniques de caractérisations et appareillages	P77
IV.1. Etude de propriétés morphologiques	P78
IV.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)	P78
IV.1.2. Microscopie électronique de transmission (MET)	P79
IV.1.3. Nano-sizer	P79
IV.2. Etude de propriétés spectroscopiques	P79
IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	P79
IV.2.2. Analyse par calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	P80
IV.2.3. Analyse spectroscopique par infrarouge (FT-IR)	P81
IV.2.4. Analyse par thermogravimétrie (TGA)	P81
IV.2.5. La transmittance optique par spectrophotométrie UV- visible	P81
IV.3. Propriétés rhéologiques	P82
IV.4. Dosage conductimétrique – taux de fibrillation	P82
IV.4.1. Taux d'oxydation	P82
IV.4.2. Taux de fibrillation	P82
IV.5. Propriétés mécaniques	P83
IV.5.1. Analyses mécaniques dynamiques	P83
IV.5.2. Essai de traction simple	P86
Références	P87

Caractérisation physico-chimique des différents matériaux cellulosiques issus de la posidonie et de la tige de vigne

I. Introduction	P91
II. Préparation et caractérisations de différents matériaux de départ	P91
II.1. l'étude morphologique de la matière première	P91
II.2. Analyse de la composition chimique	P93
II.3. Analyse élémentaire des deux matériaux étudiés	P95
II.4. Analyse de la ATG et DRX	P98
III. Préparation et caractérisation d'holocellulose et de cellulose issues de la posidonie et de la tige de vigne	P100
III.1. Caractérisation d'holocellulose et la cellulose issues de la posidonie et la tige de vigne	P100
III.1.1. Analyse morphologique	P100
III.1.2. Analyse de composition chimique	P102

III.1.3. Analyse thermogravimétrique	P103
III.1.4. Analyses spectroscopiques et diffraction aux rayons X	P106
Conclusion	P109
Références	P111
 Nanocristaux de cellulose: préparation et caractérisation - Application dans le domaine des nanocomposites	 P113
I. Introduction	P115
II. Préparation et caractérisation des nanocristaux de cellulose	P115
II.1. Analyse morphologique	P117
II.2. Analyse par nano-Zetasizer	P123
II.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	P124
II.4. Analyse thermogravimétrique (TGA)	P126
III. Première voie de valorisation des suspensions de NCC pour produire des nanocomposites : préparation et caractérisation	P129
Conclusion	P135
Références	P137
 Nanofibrilles de cellulose: préparation et caractérisation - Application dans le domaine des nanocomposites	 P141
I. Introduction	P143
II. Préparation et caractérisation de NFCs issues de la posidonie et de la tige de vigne	P145
III. Effet du traitement d'oxydation sur la production de suspensions de nanofibrilles de issues de la posidonie (NFC-P2, feuille et pelote)- Aspect rhéologique	P154
III.1. Mesures d'oscillations	P159
III.2. Mesures de viscosité apparente	P162
IV. Application : Deuxième voie de valorisation des déchets cellulosique pour produire des nanocomposites	P165
Références	P173
 Conclusion Générale	 P179

LISTE DES ABREVIATIONS

IR-TF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

NCC : NanoCristaux de Cellulose

NFC : NanoFibrille de Cellulose

MEB-FEG : Microscopique électronique à balayage

MET : Microscopique électronique de transmission

DRX : Analyse par diffraction des rayons X

TGA : Analyse par thermogravimétrie

DSC : Analyse par calorimétrie à balayage différentiel

DMA : Analyse mécanique dynamique

LISTE DES LEGENDES ET DES TABLEAUX

Chapitre 1 : Quelques données générales sur la *Posidonia oceanica* et la *vitis vinifera* L. – Présentation des voies potentielles de valorisation et des procédés associés notamment à la préparation de nanocellulose

Les légendes

Figure 1. Pelotes (a) et feuilles (b) de <i>Posidonia oceanica</i> .	P10
Figure 2. Schéma de <i>Posidonia oceanica</i>	P12
Figure 3. Fruits de la posidonie	P13
Figure 4. Répartition de <i>P. oceanica</i> le long des côtes méditerranéennes	P14
Figure 5. Schéma réduit de la famille des vitacées	P17
Figure 6. Schéma d'un pied de vigne	P19
Figure 7. Cycle végétatif de la vigne	P21
Figure 8. Raisin	P22
Figure 9. Tige de vigne	P23
Figure 10. Formule chimique de la cellulose	P24
Figure 11. Schéma de la structure de la cellulose	P27
Figure 12. Représentations schématiques des mailles élémentaires des allomorphes Ia et Ib de la cellulose I et du réseau des liaisons hydrogène intra- et interchaînes. Les atomes de carbone sont colorés en noir, ceux d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène de l'alcool primaire du carbone C6 sont colorés en bleu. Les atomes d'hydrogène restants ont été omis	P29
Figure 13. Les différentes possibilités de conversion de la cellulose par traitements chimiques ou thermiques	P30
Figure 14. Différentes unités glucidiques constituant la lignine	P32
Figure 15. Les trois alcools phénylpropénoïques de la lignine	P33
Figure 16. Représentation de l'unité C-9 caractéristique de la lignine	P33
Figure 17. Unités monomères constitutives de la lignine	P33
Figure 18. Coupe schématique d'une fibre de coton	P35
Figure 19. Architecture de la paroi primaire	P36
Figure 20. Architecture de la paroi secondaire	P37
Figure 21. Le terme standard appliqué pour la nanocellulose selon Tappi WI3021	P38
Figure 22. Images de microscopie électronique à transition de a) NFC, b) NCC et c) NCB	P39
Figure 23. Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose	P40
Figure 24. Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et désorganisées le long d'une microfibrille.	P41
Figure 25. Images MET de nanocristaux de celluloses préparées à partir de ramie, coton, tunicine et cellulose bactérienne.	P42
Figure 26. Evolution du nombre annuel de publications sur les NFC de 1981 à février 2015	P44
Figure 27. Les différents traitements mécaniques pour la fibrillation de la cellulose	P47

Les tableaux

Tableau I. Liste des espèces de phanérogames marines	P11
Tableau II. Composition chimique des plantes ligneuses et non ligneuses	P25
Tableau III. Caractéristiques morphologiques des fibres de plantes annuelles et de bois	P28
Tableau IV. Paramètres de la maille cristalline des différents allomorphes de la cellulose	P30
Tableau V : Structure des principales hémicelluloses	P31
Tableau VI. Différentes unités glucidiques constituant les substances pectiques	P34
Tableau VII. Dimensions des NCC issus de différentes sources	P43
Tableau VIII. Pré- et – Post traitement appliquée pour différents sources en utilisant l'homgenizer comme un traitement mécanique	P45
Tableau IX. Pré- et – Post traitement appliquée pour différents sources en utilisant le microfluidiseur comme un traitement mécanique	P46

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Les légendes

Figure 1. Pelotes (a) et feuilles (b) de <i>Posidonia oceanica</i>	P66
Figure 2. Plante de vigne (a) et la tige de vigne (b)	P66
Figure 3. Les étapes permettant la préparation de la suspension nanocristaux de cellulose	P71
Figure 4. Les diverses qualités des suspensions de nanocristaux de cellulose.	P72
Figure 5. Les diverses qualités des suspensions de NFC de cellulose	P73
Figure 6. Schéma d'un homogénéisateur à haute pression (a) et d'un broyeur «Masuko grinder» (b)	P75
Figure 7. Oxydation sélective des OH primaires en C6 des cycles de glucose de la cellulose en acides carboxyliques	P76
Figure 8. Les étapes de préparation de nanocomposites.	P77
Figure 9. Détermination de l'indice de cristallinité de la cellulose par DRX en utilisant la méthode Segal	P80
Figure 10. Evolution typique du module d'Young d'un polymère semi-cristallin en fonction de la température.	P85

Les tableaux

Tableau I. Réactifs et solvants utilisés	P67
Tableau II. Quelques méthodes de préparation des NFC	P74

Chapitre 3 : Caractérisation physico-chimique des différents matériaux cellulosiques issus de la posidonie et de la tige de vigne

Les légendes

Figure 1. Observation de microscopie électronique à balayage de la posidonie pelote (a–b) et la posidonie feuille (c–d) et la tige de vigne (e–f)	P92
Figure 2. Spectre de Rayons-X des matériaux bruts étudiés (R-PP : <i>Posidonia oceanica</i> pelote, R-POF : <i>Posidonia oceanica</i> feuille et R-TV : tige de la vigne)	P95
Figure 3. Cartographies de différents atomes (C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca) tels que détectés par microanalyse aux rayons X de la surface de la posidonie pelote	P97
Figure 4. Analyse thermogravimétrique des matériaux bruts étudiés (R-PP : <i>Posidonia oceanica</i> pelote, R-POF : <i>Posidonia oceanica</i> feuille et R-TV : tige de la vigne)	P98
Figure 5. Spectres de diffraction des rayons X des matériaux de départ	P99
Figure 6. Quelques images MEB des fibres de la posidonie pelote (a), la posidonie feuille (b) et la tige de vigne (c)	P101
Figure 7. Analyse thermogravimétrique d'holocellulose de la <i>Posidonia oceanica</i> et de la tige de vigne fibres	P104
Figure 8. Analyse thermique différentielle du bois et de ses composants	P105
Figure 9. Spectre FT-IR du HPF (déterminé en dispersion solide dans une pastille de KBr)	P106
Figure 10. Spectres de diffraction des rayons X des holocelluloses préparés à partir de la posidonie et la tige de vigne	P107
Figure 11. Image de la poudre de la weddellite	P108

Les tableaux

Tableau I. Valeurs des rendements des diverses qualités des matériaux cellulosiques	P93
Tableau II. Valeurs des rendements des diverses qualités des matériaux cellulosiques	P100
Tableau III. Propriétés morphologiques des fibres de la <i>Posidonia oceanica</i> (feuille et pelote) et de la tige de vigne	P102
Tableau IV. Rendement, lignines de Klason, nombre de kappa et taux des cendres des matériaux étudiés (n.d : non déterminé)	P102
Tableau V. Taux des cendres de <i>Posidonia oceanica</i> et de la tige de vigne, déduit à partir de la TGA	P106
Tableau VI. Taux des cristallinités de <i>Posidonia oceanica</i> et de la tige de vigne	P109

Chapitre 4 : Nanocristaux de cellulose: préparation et caractérisation - Application dans le domaine des nanocomposites

Les légendes

Figure 1. Les différents matériaux utilisés pour la préparation des suspensions de nanocristaux de cellulose	P116
Figure 2. Observations en microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) des suspensions de nanocristaux de cellulose : (A) = NCC-HPF; (B) = NCC-CPF ; (C) = NCC-HPP ; (D) = NCC-CPP; (E) = NCC-HTV et (F) = NCC-CTV	P118
Figure 3. Observations par MET des suspensions de nanocristaux de cellulose (NCC) : (A) NCC-HPF; (B) = NCC-CPF ; (C) = NCC-HPP ; (D) = NCC-CPP; (E) = NCC-HTV et (F) = NCC-CTV	P119
Figure 4. Dispersion en diamètre et observation par MET des suspensions de nanocristaux de cellulose de la posidonie feuille et pelote (A : NCC-HPP et B : NCC-	P121

HPF)	
Figure 5. Analyse par nano-Zetasizer des NCCs préparés à partir d'holocellulose (a) et de cellulose (b) de posidonie et de tige de vigne	P123
Figure 6. Spectres de diffraction des rayons X des NCCs préparés à partir d'holocellulose issue de la posidonie et de la tige de vigne	P125
Figure 7. Thermogrammes ATG des différents NCCs obtenus d'holocellulose	P127
Figure 8. Thermogrammes ATG des NCCs issus de l'holocellulose de la posidonie pelote et feuille et de l'holocellulose utilisée	P127
Figure 9. Evolution du logarithme du module de conservation, $\log E'$, et de l'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés à partir de la posidonie feuille.	P130
Figure 10. Evolution du logarithme du module de conservation, $\log E'$, et de la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés à partir de la posidonie pelote.	P131
Figure 11. Evolution du module d'Young des films de NCCs déterminé à partir d'essais de traction en fonction du facteur de forme des NCCs (Bras et al., 2011).	P133
Figure 12. Evolution du module d'Young à 70 ° C: données expérimentales pour CNC-PP (●) et CNC-PF (○), et données prédites à partir de l'approche de percolation pour CNC-PP (trait plein) et CNC-PF (ligne pointillée).	P134

Les tableaux

Tableau I. Rendement en NCC	P116
Tableau II. Détermination des dimensions des différents NCCs obtenus	P120
Tableau III. Les dimensions pour des nanocristaux de celluloses issues de différentes sources de cellulose.	P122
Tableau IV. Longueur des différents NCCs, obtenues par MET (Longuer) et nanosizer (Longueur*)	P124
Tableau V. Index de cristallinité des NCCs préparés à partir de la posidonie et de la tige de vigne	P126
Tableau VI. Taux des cendres des différents NCCs obtenus	P128
Tableau VII. Codification et composition des films renforcés par des NCCs issus de la posidonie feuille et pelote	P129

Chapitre 5 : Nanofibrilles de cellulose: préparation et caractérisation - Application dans le domaine des nanocomposites

Les légendes

Figure 1. Spectres de transmittance visible des suspensions de NFC obtenues par le procédé 3	P147
Figure 2. Spectres FT-IR de NFC-P1-PP, NFC-P3-PP et NFC-P3-PF	P148
Figure 3. Observation en MET d'une suspension de nanofibrilles de cellulose obtenue en utilisant le procédé 3 pour (A) NFC-P3-PP (A), (B) NFC-P3-PF et (C) NFC-P3-TV	P150
Figure 4. Viscosité en fonction du taux de cisaillement du gel NFC-P3 (la concentration de la suspension est égal à 1,5 % en poids)	P153
Figure 5. Les différentes étapes permettant la préparation des NFCs.	P155

Figure 6. Micrographies MET de NFCs avec différents degrés d'oxydation	P158
Figure 7. Propriétés viscoélastiques dynamiques des suspensions de NFCs produites à partir de la posidonie feuille	P159
Figure 8. Propriétés viscoélastiques dynamiques des suspensions de NFCs produites à partir de la posidonie pelote	P161
Figure 9. Mesure de la viscosité apparente des suspensions de NFCs issues de la posidonie feuille	P162
Figure 10. Mesure de viscosité apparente des suspensions de NFCs issues de la posidonie pelote	P164
Figure 11. Evolution du logarithme du module de conservation, E' , en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés	P166
Figure 12. Evolution du phénomène de relaxation, $\tan(\delta)$, en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés	P167
Figure 13. Evolution des rapports E'/E'_0 à 60°C en fonction du taux de NFC.	P169
Figure 14. Etude comparative de l'évolution des rapports de module E'_{C60}/E'_0 à 60°C en fonction du taux de NFCs issues de différentes sources.	P170

Les tableaux

Tableau I. Les différentes qualités de NFCs préparées à partir de la tige de vigne et de la posidonie ainsi que les caractérisations et applications	P145
Tableau II. Nombre de passages, degré d'oxydation et degré de fibrillation des NFCs préparées avec divers procédés	P146
Tableau III. Valeurs d'énergie requise pour la production de NFC par défibrillation à l'homogénéisateur	P146
Tableau IV. Tableau récapitulatif des différentes bandes associées aux spectres FTIR	P149
Table V. Paramètres géométriques et indice de cristallinité (C_I) des NFCs obtenues en utilisant l'homogénéisation haute pression et l'oxydation TEMPO	P151
Table VI. Largeur de NFCs obtenues en utilisant l'homogénéisation haute pression et l'oxydation TEMPO	P152
Tableau VII. Caractéristiques des NFCs produites en utilisant le procédé 2	P156
Tableau VIII. Propriétés mécaniques des différents nanocomposites de poly(styrène-co-acrylate de butyle) renforcés par des nanofibrilles de cellulose issues de la posidonie et de la tige de vigne : module caoutchoutique estimé à 60°C et normalisé par rapport à celui de la matrice (E'_{C60}/E'_0) et valeur de Tg estimée à partir du maximum de l'angle de perte mécanique	P168

Introduction Générale

L'industrie papetière est un secteur industriel traditionnel et mature qui joue un rôle déterminant dans le développement de la forêt et de la filière bois. Elle doit donc être considérée comme un secteur stratégique de l'industrie car elle participe à l'aménagement du territoire et contribue, pour une part, à la protection de l'environnement.

Malgré l'apparition de nouveaux supports d'écriture et de lecture, comme les documents électroniques et le papier numérique, la consommation de papier ne cesse de croître. En revanche, la situation des industries graphiques et papetières, traditionnellement situées aux États-Unis, au Canada et en Europe du Nord, est très délicate et les difficultés ne font que s'aggraver. En effet, des délocalisations se poursuivent actuellement, non seulement vers l'Asie, mais aussi en Amérique du Sud et à l'intérieur même de l'Europe. Les champs forestiers traditionnels sont touchés de plein fouet par la concurrence grandissante des pays émergents. Cette manifestation est bien entendue liée à la possibilité de fabrication de papier à partir de différentes espèces végétales, dont certaines présentent des conditions de culture avantageuses dans certaines régions du globe, et à la proximité des consommateurs. Il est donc nécessaire de raviver les secteurs forestiers en permettant une utilisation plus diversifiée des fibres papetières. La mise au point et la production de nouveaux matériaux à haute valeur ajoutée sont donc importantes pour la survie de ces industries. L'émergence par l'exemple des nanosciences et des nanotechnologies et l'engouement suscité par celles-ci ouvrent la voie à de nouveaux marchés de niche pour le secteur forestier, plus particulièrement en permettant la création de nouveaux matériaux et dispositifs. C'est précisément dans ce cadre que s'inscrit notre travail qui consiste à valoriser les déchets de tiges de vignes et la *Posidonia oceanica*, constitués d'un pourcentage important de cellulose, pour produire des matériaux biosourcés.

Le programme de recherche que nous avons entamé vise l'exploitation de ces ressources. Les premières recherches et la réflexion d'exploiter cette biomasse, menées à l'Université de Monastir mais également à Grenoble INP dans le cadre d'une thèse en cotutelle (soutenue par Mr. KHIARI Ramzi le 06/12/2010), ont montré que ces déchets sont riches en cellulose, hémicelluloses et lignine. C'est la raison essentielle qui a motivé les deux acteurs principaux de ce projet à se rapprocher pour conjuguer leurs compétences en associant un partenaire industriel, la SNCPA-Tunisie. Ces acteurs sont le Laboratoire de Génie des procédés Papetiers de Grenoble INP (LGP2 - UMR CNRS 5518) et l'Unité de Recherche en Chimie Appliquée et Environnement de la Faculté des Sciences de Monastir (UR CAE 13ES63). Le

rapprochement de ces deux laboratoires avec un collaborateur industriel vise à préparer à partir de ces déchets de la nanocellulose pour des applications à haute valeur ajoutée, notamment pour la préparation de matériaux nanocomposites ou nanopapiers actifs.

En effet, la hiérarchie de structure des fibres lignocellulosiques permet l'extraction de particules cellulosiques de taille nanométrique (nanocellulose). La nanocellulose comprend essentiellement deux catégories de nanoparticules, à savoir les nanofibrilles de cellulose (NFC) et les nanocristaux de cellulose (NCC). Les NCC, appelés aussi cellulose nanocristalline ou whiskers de cellulose, ont suscité depuis quelques années un intérêt grandissant dans la communauté scientifique, et l'émergence de nouveaux groupes de recherche laisse présager une accélération des découvertes. L'orientation première des recherches allait vers les papiers renforcés et les emballages, mais la nanocellulose démontre des qualités bien plus variées que les fibres de cellulose et laisse entrevoir des applications quasi illimitées dans des secteurs en quête de l'infiniment petit. Les NCC se présentent sous forme d'aiguilles et cette morphologie provient de leur procédé d'extraction par hydrolyse acide sévère. Leurs dimensions dépendent des conditions d'hydrolyse et de l'origine du matériau cellulosique utilisé. Les NFC, également appelées cellulose nanofibrillée, peuvent être isolées par un traitement mécanique éventuellement précédé d'un prétraitement chimique ou enzymatique de la fibre cellulosique. Elles sont constituées de fibrilles hautement cristallines de taille nanométrique dont le diamètre peut varier entre 1 et 40 nm et la longueur est de quelques microns.

La nanocellulose est une classe remarquable et intéressante de nanomatériaux naturels émergents. Elle se caractérise par ses propriétés extraordinaires et en particulier ses propriétés mécaniques surprenantes qui combinent une rigidité et une résistance mécanique élevées avec une légèreté notable. Dans des travaux antérieurs, il a été montré que les cristallites élémentaires de cellulose I peuvent atteindre un module d'Young supérieur à 136 GPa et une résistance de quelques GPa. Ces propriétés les rangent au sommet des matériaux naturels de haute performance. A titre indicatif, la rigidité de la cellulose I est de 2 à 3 fois plus élevée que celle des fibres de verre (50-80 GPa), juste au-dessus des alliages de titane typiques (105-120 GPa) et elle est voisine de celle de l'acier (200 GPa). Il est frappant que ces propriétés correspondent à un matériau purement organique avec une densité relativement faible (1,5). D'autre part, la nanocellulose présente des degrés de cristallinité plus intéressants et une

surface spécifique importante.

A toutes ces excellentes propriétés s'ajoute le caractère inoffensif des nanoparticules de cellulose en général, aussi bien pour la santé que pour l'environnement. Cet aspect, qui vient d'être démontré récemment, offre un atout considérable qui permet d'envisager l'utilisation de ces nanoparticules dans différents domaines sans restriction, ni contrainte sécuritaire, ni précaution d'emploi. Cela n'est pas le cas des nanoparticules synthétiques qui présentent le plus souvent des effets de toxicité accrus pour les cellules vivantes.

Le fruit de cette collaboration est présenté dans ce rapport de thèse qui comporte quatre chapitres. Le premier présente une étude bibliographique visant les objectifs suivants :

- Présentation des matériaux étudiés, à savoir les déchets de tiges de vigne et la *Posidonia oceanica*. Une description est consacrée à la présentation de ces deux matériaux en termes de morphologie, de cycle de vie, de répartition géographique et d'importance socio-économique. Les applications et les utilisations de ces deux biomasses, qui ont été rapportées dans la littérature, sont aussi décrites.
- Description des fibres et de leur composition chimique. Une présentation des différents constituants à savoir la cellulose, les hémicellulose, la lignine etc. est menée.
- Description des différents procédés permettant la production de nanocellulose, à savoir les nanocristaux de cellulose et les nanofibrilles de cellulose à partir de divers matériaux lignocellulosiques. Les différentes voies d'hydrolyse et les méthodes de caractérisations sont exposées.

Le deuxième chapitre consiste à présenter l'étude expérimentale de la préparation des fibres, des nanocristaux de cellulose et des nanofibrilles de cellulose issus des tiges de vigne et de la *Posidonia oceanica*. Par ailleurs, les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées au cours de la thèse et les procédés de préparation des différents matériaux biosourcés sont décrites.

La caractérisation physico-chimique de la *Posidonia oceanica* et de la tige de vigne représente un des intérêts de notre recherche et en constitue l'un des objectifs principaux. A

cet effet, dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés notamment à l'étude morphologique de la plante et à la détermination de la composition chimique. Egalement dans ce chapitre, la caractérisation des différents matériaux de départ est exposée.

Le quatrième chapitre comprend dans un premier temps la présentation du protocole de préparation des nanocristaux de cellulose à partir de la tige de vigne et de la *Posidonia oceanica* et leur caractérisation est détaillée en mentionnant les principaux résultats obtenus. Les suspensions stables de nanoparticules de cellulose ont été caractérisées par diverses techniques morphologiques, thermiques ainsi que spectroscopiques. Ces nanoparticules de cellulose ont été comparées à différents nanocristaux préparés à partir de matériaux conventionnels ou non conventionnels tels que le bois, l'alfa, le palmier dattier,... Dans un second temps, les résultats de la mise en œuvre et de la caractérisation de nanocomposites constitués d'une matrice polymère sous forme de latex renforcée par des nanocristaux de cellulose extrait de la tige de vigne et de la *Posidonia oceanica* sont présentés.

Le cinquième chapitre intitulé "nanoparticules de cellulose : préparation, caractérisation et modification", est consacré à la préparation et à la caractérisation des NFC issues de la tige de vigne et de la *Posidonia oceanica*. Ces NFC ont été utilisées pour la mise en œuvre de nanocomposites en utilisant la même matrice que celle utilisée pour les nanocristaux de cellulose. Une comparaison entre ces deux nano-renforts cellulotiques est présentée.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale résumant les résultats les plus importants de ce travail ainsi que les principales perspectives de valorisation des différentes qualités de nanoparticules obtenues à partir des déchets de tige de vigne et de *Posidonia oceanica*.

Quelques données générales sur la *Posidonia oceanica* et la
vitis vinifera L. – Présentation des voies potentielles de
valorisation et des procédés associés notamment à la
préparation de nanocellulose

Quelques données générales sur la *Posidonia oceanica* et la *vitis vinifera* L. Présentation des voies potentielles de valorisation et des procédés associés notamment à la préparation de nanocellulose

I. Introduction	P09
II. Généralités sur les biomasses étudiées : la posidonie (<i>Posidonia oceanica</i>) et la vigne (<i>vitis vinifera</i> L.)	P10
II.1. La posidonie (<i>Posidonia oceanica</i>)	P10
II.1.1. Origine et description	P10
II.1.2. Cycle de vie de la <i>Posidonia oceanica</i>	P12
II.1.3. Répartition géographique	P13
II.1.4. Voies de valorisation de <i>Posidonia oceanica</i>	P14
II.2. la vigne (<i>Vitis vinifera</i> L.)	P16
II.2.1. Les différentes espèces de vignes	P17
II.2.2. La morphologie de la vigne	P19
II.2.3. Le cycle de vie de la vigne	P20
II.2.4. La valorisation des différents organes de la vigne	P21
III. la biomasse végétale : composition chimique et organisation- structure des parois végétales	P24
III.1. La composition chimique	P24
III.1.1. La cellulose	P24
III.1.2. Les hémicelluloses	P30
III.1.3. La lignine	P31
III.1.4. Les pectines	P34
III.2. Les fibres lignocellulosiques : organisation et structure des parois	P34
IV. La nanocellulose : Terminologies, NCC et NFC	P38
IV.1. Nanocristaux de cellulose (NCC)	P39
IV.2. Nanofibres de cellulose	P43
IV.2.1. Préparation des nanofibrilles de cellulose	P46
Références	P49

I. Introduction

De nombreuses sources cellulósiques sont disponibles en Tunisie en très grandes quantités. On compte plus de 58748 millions de pieds de vigne (*vitis vinifera* L.) qui s'étendent sur plus de 32600 hectares. Les résidus agricoles provenant de l'exploitation de ces vignes sont à ce jour laissés sur place dans les vignobles (les champs de vignes) et ne font pas l'objet d'un traitement particulier. Par ailleurs, la posidonie (*Posidonia oceanica*) est, quant à elle, une plante marine abondante dans les mers tunisiennes. Les débris de cette plante sont rejetés par la mer sous forme de pelotes et s'accumulent en quantités importantes sur les côtes à chaque saison estivale. Etant donné l'importance de l'activité touristique dans l'économie tunisienne, les plages doivent être débarrassées de ces débris. La valorisation de ces déchets peut donc présenter une activité économique intéressante permettant la production de produits et matériaux biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de la biomasse végétale. C'est précisément dans ce contexte que se situe notre sujet. Afin de mieux comprendre les différentes étapes abordées au cours de cette thèse, nous traiterons dans cette partie bibliographique les points suivants. Tout d'abord une description détaillée des deux matériaux étudiés, la *Posidonia oceanica* et la *vitis vinifera* L. sera donnée. Leur étude morphologique, leur cycle de vie, leur répartition géographique ainsi que leurs applications et leurs utilisations seront abordés. Ensuite, une description des différents constituants de la paroi végétale sera présentée pour les plantes non ligneuses et comparées avec le bois afin de mieux comprendre leur structure et leur composition. Puis, l'organisation de la cellulose en microfibrilles et nanocristaux de cellulose sera abordée en précisant les méthodes de préparation, ainsi que les

facteurs principaux permettant d'obtenir des suspensions stables de ces objets et l'influence de l'origine de la cellulose sur les dimensions des nanocristaux. Finalement, les données rapportées dans la littérature sur les matériaux nanocomposites renforcés par des nanocristaux ou des nanofibrilles de cellulose seront décrites.

II Généralités sur les biomasses étudiées : la posidonie (*Posidonia oceanica*) et la vigne (*Vitis vinifera* L.)

II.1. La posidonie (*Posidonia oceanica*)

II.1.1. Origine et description

En botanique, la posidonie est une plante marine côtière (de la famille des posidoniacées), à longues feuilles étroites, qui forment des herbiers denses (Green et Short, 2003). C'est une espèce majeure de la Méditerranée, elle pousse exclusivement dans la mer et fait partie de la famille des phanérogames marines. Comme illustré sur la figure 1, la posidonie est formée de rhizomes sur lesquels poussent des racines et des feuilles plates d'environ 1 cm de large et mesurant jusqu'à 1,5 m de hauteur. Ces feuilles sont généralement regroupées en faisceaux de 4 à 8 feuilles (Figure 1).

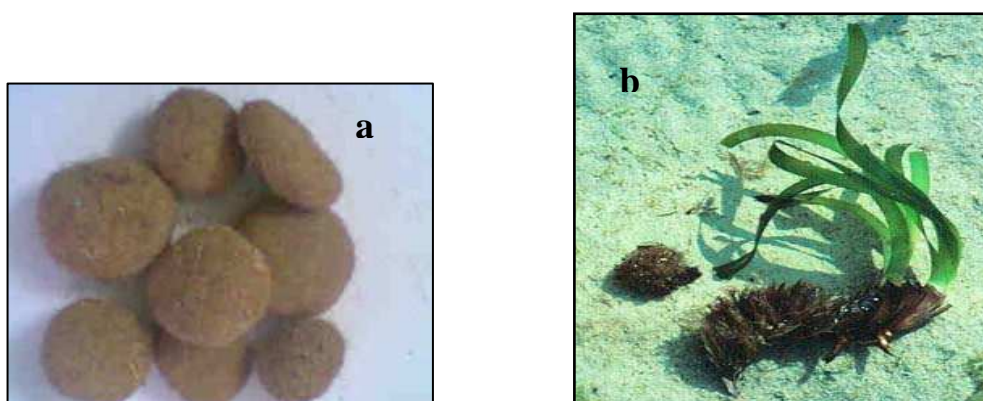


Figure 1. Pelotes (a) et feuilles (b) de *Posidonia oceanica*.

D'après Green et Short (2003), il existe neuf espèces de posidonie dont huit se trouvent sur les côtes d'Australie et la neuvième sur les côtes de la Méditerranée. Le tableau 1 regroupe les neuf espèces de phanérogames marines à savoir : *Angustifolia*, *Australis*, *Coriacea*, *Denhartogii*, *Kirkmanii*, *Ostendfeldii*, *Sinuosa*, *Robertsoniae* et finalement *Oceanica*.

Tableau I. Liste des espèces de phanérogames marines (Green et Short, 2003).

Genre	Espèce	Référence
<i>Posidonia</i>	<i>Angustifolia</i>	Kuo, 1979
<i>Posidonia</i>	<i>Australis</i>	Hooker, 1858
<i>Posidonia</i>	<i>Coriácea</i>	Kuo & Cambridge, 1984
<i>Posidonia</i>	<i>Denhartogii</i>	Kuo & Cambridge, 1984
<i>Posidonia</i>	<i>Kirkmanii</i>	Kuo & Cambridge, 1984
<i>Posidonia</i>	<i>Ostendfeldii</i>	Hartog, 1970
<i>Posidonia</i>	<i>Sinuosa</i>	Kuo & Cambridge, 1984
<i>Posidonia</i>	<i>Robertsoniae</i>	Kuo & Cambridge, 1984
<i>Posidonia</i>	<i>Oceanica</i>	Delile, 1813

Posidonia oceanica fut décrite pour la première fois de manière précise en 1623 par G. Bauhin (Hartog, 1970) sous le nom *d'Alga marina*. Ce n'est qu'au 19^{ème} siècle que Delile, dans son ouvrage intitulé « La flore d'Egypte » qui a été publié en 1824, lui a donné son nom actuel de *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile. La structure de la croissance de posidonie a été largement décrite dans de nombreux ouvrages et travaux (Hartog, 1970; Caye, 1980 ; Boudouresque et Meinesz, 1982; Bay, 1984; Gobert, 2002; Gobert *et al.*, 2005; Cinelli *et al.*, 1995; Colombo *et al.*, 1983). Elle a la même structure cellulaire (Colombo *et al.*, 1983) et la même morphologie que les autres phanérogames marines. La posidonie est formée de tiges rampantes ou dressées, de consistance ligneuse et généralement enfouies dans le sédiment. Ces tiges, appelées rhizomes, présentent des nœuds de croissance et se terminent par des groupes de feuilles appelés faisceaux (Figure 2). Les feuilles sont aplaties et mesurent environ 1 cm de large et atteignent 1,5 m de hauteur. Ces feuilles sont regroupées en faisceaux de 4 à 8 unités. Elles présentent à leur base une courte gaine correspondant au pétiole des plantes terrestres. Cette dernière est séparée du reste de la feuille par une petite languette ligneuse appelée ligule (Caye, 1980).

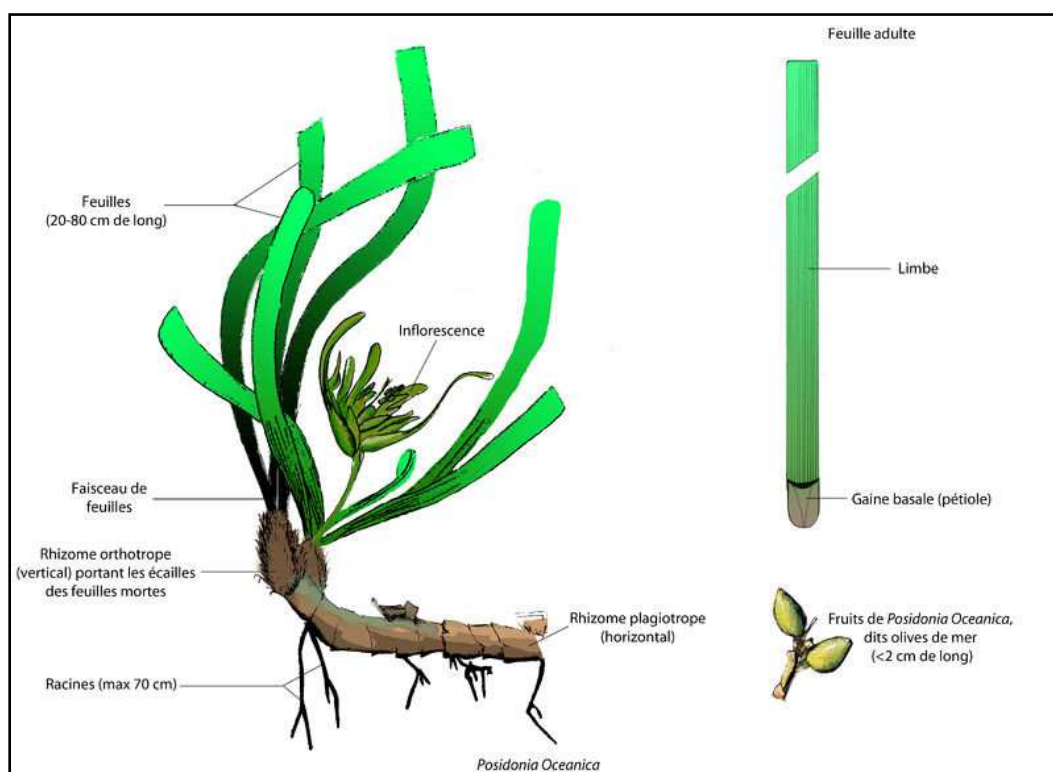


Figure 2. Schéma de *Posidonia oceanica* (Vangeluwe, 2007).

II.1.2. Cycle de vie de la *Posidonia oceanica*

Molinier et Zevaco (1962) ont bien décrit le cycle de vie de posidonie. Ces auteurs dénombrent l'existence de trois phase de croissance, à savoir (i) une première phase de latence qui s'étend d'octobre à janvier, caractérisée par une croissance très limitée des feuilles; (ii) une deuxième phase de grande activité au cours de laquelle les feuilles présentent une croissance accélérée pendant la période de février à mai. Au cours de cette période, les feuilles de posidonie se développent, de petits organismes s'y incrustent : elles paraissent ainsi blanches et finissent par se coucher sous le poids de ces incrustations. (iii) Au cours de la troisième phase qui s'étend de juin à septembre, un ralentissement de la croissance est observé qui se termine par une chute massive des feuilles qui sont arrachées par la suite lors des tempêtes d'automne et d'hiver. Il est important de signaler que les posidonies sont des plantes qui fleurissent et produisent des fruits (Figures 2 et 3). La floraison des posidonies n'est pas spécialement spectaculaire. Les fleurs sont vertes, le plus souvent cachées au cœur du réseau de feuilles rubanées de la plante. Ce phénomène n'est pas fréquent en revanche, la floraison se produisant irrégulièrement une fois tous les deux ans.

Pour se reproduire et se multiplier, la posidonie dispose d'autres moyens, en particulier par le bouturage naturel à l'aide de fragments de posidonie cassés et transportés lors des tempêtes et qui finissent par s'enraciner à nouveau (Khiari, 2010). Les fruits de posidonie mûrissent en 6 à 9 mois. C'est en été qu'ils se détachent de la plante et commencent à dériver au gré des courants. Ces fruits ont la forme et la dimension d'une olive de couleur brune foncée à noire. On les nomme couramment "olives de mer". Au bout d'une quinzaine de jours, l'enveloppe du fruit se déchire et la graine tombe alors vers le fond. Si le milieu réunit les bonnes conditions, alors la germination commence.

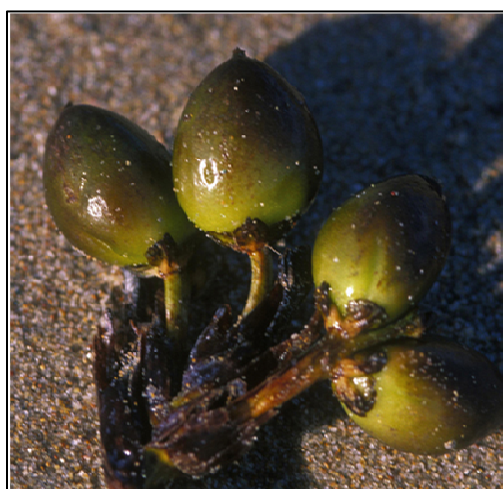


Figure 3. Fruits de la posidonie.

II.1.3. Répartition géographique

En général, la culture de la *Posidonia oceanica* est très largement répandue et sa distribution géographique a été étudiée par de nombreux chercheurs notamment par Pasqualini et al. (1998) et Piazzini et al. (2000). Les aspects relatifs à son écologie et à sa physiologie ont été également rapportés dans divers travaux (Capiomont et al., 1996; Lepoint et al., 2002a, 2002b, 2004; Alcoverro et al., 1997, 2001a, 2001b; Invers et al., 2002, 2004; Marbà et al., 2002 ; Micheli et al., 2005).

La Figure 4 représente la répartition de la *Posidonia oceanica*, qui s'étend le long des côtes nord-africaines (Egypte, Libye, Tunisie, Algérie, Maroc) et des côtes européennes (France, Corse, Sardaigne, Italie, Yougoslavie, Grèce, Turquie, Espagne). Plus particulièrement, la *Posidonia oceanica* est principalement localisée autour du bassin méditerranéen excepté au

niveau des grands estuaires du Rhône, du Nil, du Pô et de l'Ebre (Hartog, 1970; Phillips et Meñez, 1988).



Figure 4. Répartition de *P. oceanica* le long des côtes méditerranéennes
(Vangeluwe, 2007).

A l'échelle du bassin méditerranéen, les surfaces totales couvertes par les herbiers ont été estimées entre 30000 et 40000 km². Les herbiers de *Posidonia oceanica* forment une ceinture quasi-continue tout autour de la Méditerranée, interrompue localement au niveau des estuaires, ports et autres zones de forte anthropisation (Green et Short, 2003). A l'échelle de la sous-région méditerranéenne tunisienne, les herbiers de *Posidonia oceanica* sont étendus sur toute la côte tunisienne est de l'ordre de 1300 km.

II.1.4. Voies de valorisation de *Posidonia oceanica*

Dans ce paragraphe, nous détaillerons les différentes voies de valorisation des débris de posidonie. Depuis l'antiquité, les feuilles mortes de *Posidonia oceanica* ont été testées par l'être humain pour diverses applications. Dans ce qui suit, les principales applications traditionnelles reconnues sont exposées :

- L'utilisation comme matériau pour la fabrication de matelas. Ceci a été observé par exemple chez les hommes de la grotte du Lazaret (Alpes-Maritimes, France) qui dormaient sur des litières faites à partir de feuilles de *Posidonia oceanica* (Delumley et

al., 1969). Ce type d'utilisation s'est interrompu lorsqu'on a découvert que ces feuilles contenaient des acides phénoliques (Pergent et al., 1995) qui sont nocifs pour la peau.

- Les pelotes de posidonie ont été utilisées par les Egyptiens pour faire des feutrages pour la fabrication de chaussures (Font-Quer, 1990; Tackholm et Drar, 1954; Weddel, 1877; Cannon, 1979, 1985).
- Grâce à leurs propriétés curatives, les déchets de posidonie ont été aussi utilisés contre le mal de gorge et les maladies de la peau. D'ailleurs, il existe un vieux manuel de botanique (Cazzuola, 1980) qui a cité la posidonie parmi les produits de la pharmacopée populaire.
- Les Vénitiens ont également utilisé des feuilles de posidonie pour emballer et transporter leur délicate et célèbre verrerie. Ces feuilles de posidonie étaient connues sous le nom de "paille de Venise" (Boudouresque et Meinesz, 1982).
- Jusqu'au début du 20ème siècle, les populations côtières de l'Afrique du Nord (Egypte, Libye et Tunisie) et de l'Europe du Sud (France, Corse, Sardaigne, Italie, Yougoslavie, Grèce, Turquie et Espagne) utilisaient les feuilles sèches de posidonie pour la construction de toits (Le Floch, 1983). En effet, elles apportent une bonne isolation thermique (Boudouresque et Meinesz, 1982).
- Hormis ces utilisations, les feuilles mortes de posidonie ont également été utilisées pendant longtemps comme compost par les agriculteurs des côtes méditerranéennes. Au cours des cinquante dernières années, des essais ont été régulièrement réalisés en Italie, en Tunisie et en Grèce, en vue de produire un compost à base de feuilles de posidonie (Sordina, 1951; Saidane *et al.*, 1979; Seri *et al.*, 2004). Dans ce même contexte, les feuilles fraîches possèdent une bonne valeur nutritive. Ceci justifie, en Italie par exemple, l'utilisation de la poudre de feuilles comme additif aux aliments des poules qui a permis d'améliorer la ponte et le poids des œufs (Baldissera *et al.*, 1967, 1968; Gallarati, 1968). En Tunisie, vers les années 1920, des tentatives pour nourrir le bétail avec des feuilles, mélangées au fourrage, ont connu un succès mitigé. Ânes et moutons s'y sont refusés, tandis que les chevaux l'ont accepté (Boudouresque et Meinesz, 1982; Pottier, 1929). En outre, les fruits de posidonie rejetés sur les plages ont été consommés par le bétail (en Tunisie), les cochons (en Corse) et même par l'homme, lors de périodes de carence (Boudouresque et Meinesz, 1982; Cuenod, 1954).

Dans ce qui suit, nous présenterons principalement les nouvelles voies de valorisation potentielle de *Posidonia oceanica*. En effet, il existe globalement de nos jours assez peu des travaux récents s'intéressant aux possibilités de valorisation de la posidonie. Néanmoins, des études ont été consacrées à la délignification de la posidonie pour produire de la cellulose ou des dérivés cellulosiques (Gezguez *et al.*, 2009; Aguir et Mhenni, 2006; Aguir *et al.*, 2009; Khiari *et al.*, 2010, 2011, 2012). Essentiellement deux groupes de recherches dirigés par M.F. Mhenni (Unité de recherches URCAE 12-04, Monastir) et M. Seffen (URCA, Sousse) se sont intéressés à l'exploitation des déchets de la posidonie comme matériau adsorbant de colorants (Aguir et Mhenni, 2006, 2007; Ncibi *et al.*, 2006a, 2006b, 2008; Gezguez *et al.*, 2009). Ces matériaux sont utilisés bruts et après une modification chimique appropriée (Aguir et Mhenni, 2006; Gezguez *et al.*, 2009).

Par ailleurs, Khiari *et al.* ont présenté en 2010 la caractérisation complète des matériaux bruts de posidonie et des fibres délignifiées, notamment en termes de composition chimique. L'effet des conditions de délignification (traitement en présence de soude et d'anthraquinone) sur les propriétés des suspensions fibreuses produites a été présenté. Les évolutions du nombre de Kappa, du degré de polymérisation (DP), de la composition chimique (% de lignine résiduelle, holocellulose,...) ont été aussi discutées en détail et les résultats obtenus ont été comparés aux caractéristiques d'autres pâtes conventionnelles et non conventionnelles. Enfin, Khiari *et al.* (2010, 2011) ont testé le potentiel papetier et l'aptitude au raffinage des fibres obtenues à partir de posidonie. Les propriétés physiques des papiers produits ont été également comparées à celles d'autres types de papiers (Khiari *et al.*, 2010).

II.2. la vigne (*Vitis vinifera* L.)

Le mot vigne vient du nom latin *vitis*. Elle produisait le raisin appelé *vitis vinifera*. La vigne ou vigne cultivée (*Vitis vinifera* L., 1753) est une espèce d'arbrisseaux sarmenteux de la famille des *Vitaceae*. La vigne est cultivée principalement pour ses fruits en grappe et ses dérivés, notamment le vin. C'est la principale espèce de vigne cultivée en Europe et dans le monde. Elle est, en effet, à l'origine de très nombreux cépages. D'après l'histoire, l'origine de la vigne est l'Afrique. En effet, ce sont les Ethiopiens qui ont donné la vigne aux arabes, d'où elle arriva en Inde. De là, suivant la côte de la Méditerranée, on le voit prospérer en Egypte, en Syrie, en Grèce, en Espagne et en Italie (Thiébaud De Bernaud, 1827).

II.2.1. Les différentes espèces de vignes

D'après Thiébaut De Bernaud (1827), on dénombre une dizaine de genres de vigne qui présentent des espèces ou variétés de vigne très nombreuses. La vigne appartient à la famille des Ampélidacées (dicotylédones comportant surtout des plantes grimpantes). La Figure 5 illustre les différents genres parmi lesquels nous citerons le genre *Parthenocissus* auquel appartiennent les vignes vierges (*P. tricuspidata* et *P. quinquefolia*), originaire d'Asie et d'Amérique du Nord, et le genre *Vitis*, originaire des zones chaudes ou tempérées de l'hémisphère nord (Amérique, Europe et Asie). En effet, le genre *Vitis*, auquel appartiennent les vignes cultivées, est divisé en deux sections ou sous-genres, à savoir l'*Euvinis* et le *Muscadinia*.

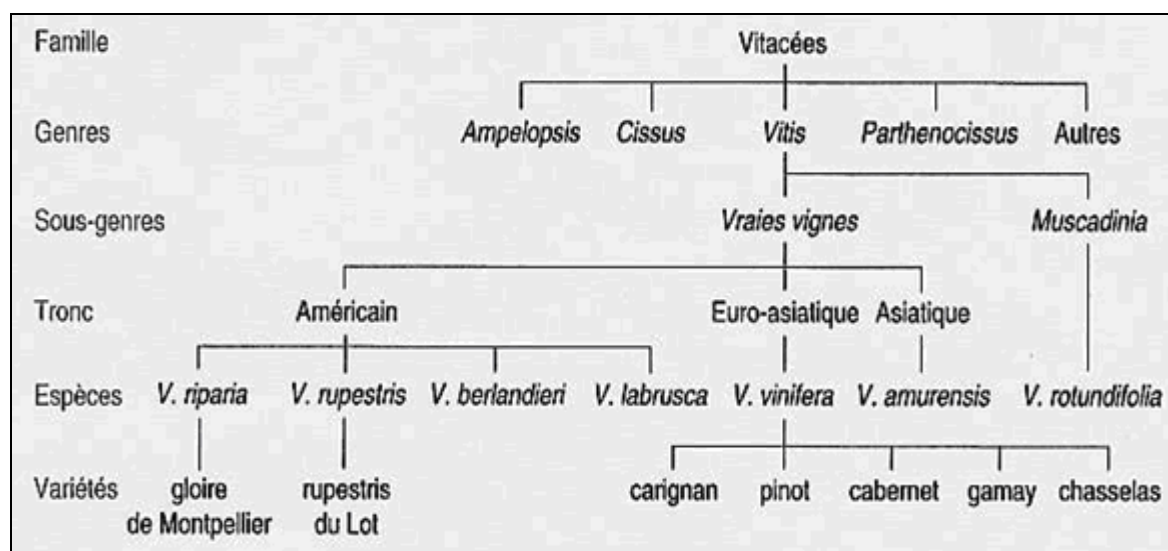


Figure 5. Schéma réduit de la famille des vitacées.

Il est à noter que toutes les espèces du genre sont des plantes à tiges sarmenteuses, munies de vrilles ou d'inflorescences opposées aux feuilles. Les espèces des deux sections se distinguent par certaines caractéristiques. Le sous-genre *Muscadinia* comprend trois espèces originaires du Sud-Est des Etats-Unis et du Mexique. Seule l'espèce *Vitis rotundifolia* est cultivée dans ces régions. De plus, plusieurs variétés noires, rouges ou blanches à grappes petites et à baies mûrissant séparément servent, dans les Etats du Sud des Etats-unis, pour la consommation de raisins frais, ainsi que pour la fabrication de confitures, etc. Cette espèce, résistante à la plupart des maladies cryptogamiques, présente un avantage pour l'amélioration pariétale. Le sous-genre des vignes vraies regroupe toutes les autres espèces du genre *Vitis* qui peuvent être présentées selon leur distribution géographique naturelle :

- **Amérique du Nord :** Il existe plusieurs espèces, parmi lesquelles nous pouvons citer *Vitis riparia*, *Vitis rupestris*, *Vitis berlandieri*, *Vitis cordifolia*, *Vitis labrusca*, *Vitis candicans* et *Vitis cinerea*. *V. labrusca* présente des aptitudes assez proches de *Vitis vinifera* : sensibilité au phylloxéra, mais moins que l'espèce européenne, bonne reprise au bouturage et au greffage, bonne adaptation aux conditions climatiques tempérées. En revanche, la vigne américaine s'en distingue par une plus grande résistance au froid, une bonne résistance aux maladies du feuillage (mildiou), une très grande résistance à la pourriture grise, une sensibilité à la chlorose et par le goût très framboisé et fade de ses baies (goût foxé), apprécié des Américains dans les jus, les marmelades et les vins obtenus avec les raisins.
- **Europe et Asie occidentale :** Une seule espèce, *V. vinifera*, existe en grandes qualités pour la production de vins, de raisins de table et de raisins secs. Les vignes cultivées ont des fleurs hermaphrodites (parfois femelles) alors que les vignes sauvages sont dioïques. Pour cultiver cette espèce un climat tempéré est nécessaire.
- **Asie orientale :** On dénombre plus de vingt espèces qui sont sensibles au phylloxéra, à la chlorose et en général aux maladies cryptogamiques. Parmi ces espèces on trouve *V. amurensis* qui a été utilisé dans certains pays comme géniteur pour l'obtention de nouvelles variétés en raison de sa résistance au froid hivernal.

Dans ce qui suit, une description de la vigne en Tunisie est exposée comme évoqué dans le livre écrit par Jelal Abdelkafi en 2005. L'histoire de la Tunisie montre que la présence du vignoble dans le pays est attestée depuis l'époque romaine. Par contre, l'introduction massive de la vigne est directement liée à l'instauration du Protectorat français sur la Régence de Tunis à la fin du 19^{ème} siècle.

Malgré la surface limitée, le territoire de Tunisie se présente comme une véritable mosaïque de paysages. Au nord, le Cap Bon, avec ses vignobles, s'étend sur le doigt pointé vers la Sicile. Dans cette région géographique du Cap Bon, la zone la plus importante est la plaine de Grombalia. Elle est largement ouverte sur le golfe de Tunis bénéficiant de conditions favorables, grâce à la présence abondante d'eaux souterraines, un climat aux températures clémentes, et une pluviométrie annuelle moyenne comprise entre 450 et 500 mm. Si son côté

oriental occupe la plus grande région agrumicole du pays, sa face occidentale, offre à la vigne une terre favorable.

D'autre part, 60 % des vignobles du pays se situent dans la région de Fondouk-Jedid à Bou-Argoub où la viticulture, principale activité agricole, s'étend sur près de 15000 ha. La vigne se présente souvent sous la forme d'une monoculture sauf à Bou-Argoub où elle est intercalée avec des oliviers et des arbres fruitiers. Cette agriculture coloniale s'est appuyée sur une importante main d'œuvre venue de Tunisie centrale.

II.2.2. La morphologie de la vigne

La vigne est un arbuste d'environ 80 cm de haut, doté d'une forte et longue racine profonde et d'une tige ligneuse épaisse, tordue et grimpante, grâce à des vrilles dont les rameaux, également appelés sarments, sont porteurs de feuilles de couleur verte à rouge orangé (Figure 6).

Les feuilles de vigne sont palmées et nervurées. Elles comportent cinq lobes aigus principaux en forme de cœur à la base et aux bords dentés, avec une face inférieure duveteuse. Ses fleurs sont petites, verdâtres et regroupées en grappes composées. Les petites fleurs, de couleur verdâtre et odorantes, forment des grappes, opposées aux feuilles, qui deviennent des fruits à l'automne et constituent des grappes de raisin formées de baies renfermant quelques graines.

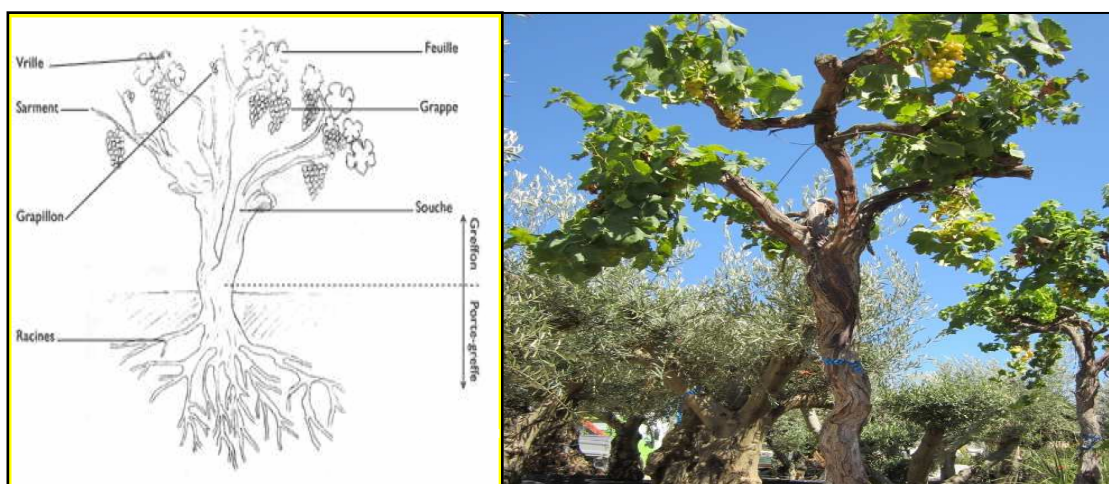


Figure 6. Schéma d'un pied de vigne

La culture de la vigne est favorisée sur des sols alluvionnaires argilo-silicieux, des sables fertiles et des calcaires riches sous des climats doux ou tempérés chauds notamment en Europe méridionale, en Afrique du Nord, en Asie du sud-ouest, et au sud du Caucase et de la mer Caspienne. Attachée à un support par ses vrilles, la vigne voit ses tiges généralement

taillées en culture. Dans la nature, ses tiges peuvent atteindre de très grandes longueurs. Les fruits mûrs sont des baies de forme et de couleurs variables telles que blanc, jaunâtre, violet ou noir. Il est à noter que ces baies sont toujours de couleur noire à l'état sauvage (Pierre, 1993).

II.2.3. Le cycle de vie de la vigne

La vigne suit un cycle végétatif annuel (Figure 7) qui se décompose en plusieurs étapes en fonction des quatre saisons, à savoir :

- Hiver (période de novembre à février) : La vigne est en période de sommeil, également appelée repos hivernal. La sève ne circule plus dans la plante. Le viticulteur taille la vigne afin de supprimer les sarments et sélectionner les bourgeons qui donneront les pousses et les fruits l'année suivante.
- Printemps (période de mars à juin) : Deux stades sont remarquables, (i) mars/avril lors du débourrement, les bourgeons commencent à se développer. C'est la période de croissance des rameaux et des feuilles. La vigne se réveille, la sève circule à nouveau dans la plante; (ii) mai/juin, c'est la floraison (apparition des fleurs).
- Été (période de juin à août) : (i) juin/juillet, le feuillage continue à se développer et les fleurs vont donner des grains de raisins, c'est la nouaison; (ii) juillet/août, pendant la véraison les raisins verts grossissent et mûrissent, ils se colorent soit en rouge soit en jaune, deviennent moins acides et s'enrichissent en sucres et en arômes.
- Automne (période de septembre à octobre) : c'est l'époque des vendanges. Les raisins sont récoltés soit manuellement soit mécaniquement avec une machine à vendanger. En fin de saison, les feuilles tombent.

Il est important de mentionner que les différentes périodes données sont légèrement variables selon les années et dépendent des régions. Par exemple, le climat méditerranéen du Languedoc-Roussillon conduit à un cycle végétatif de la vigne plus précoce dans cette région. La Figure 7 illustre les différentes étapes du cycle végétatif de la vigne.

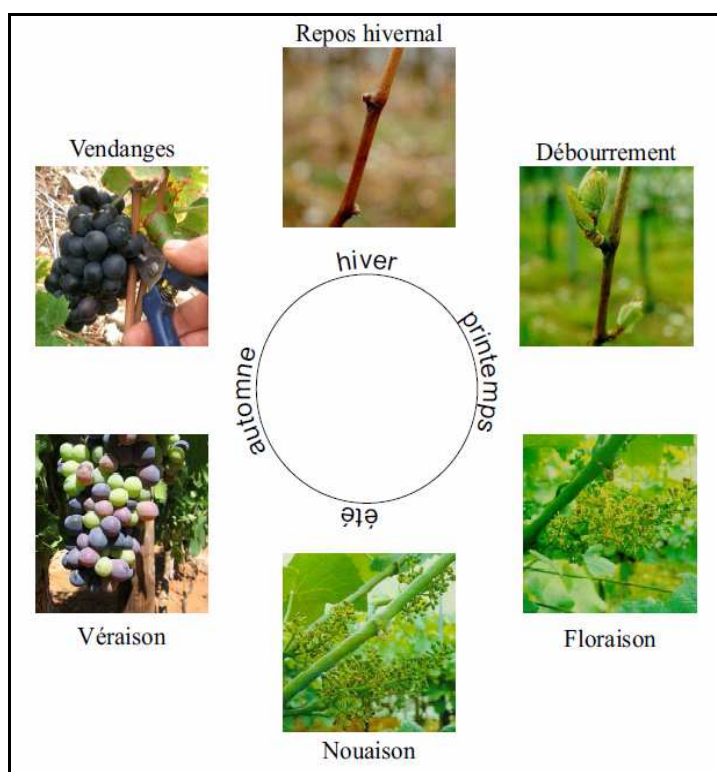


Figure 7. Cycle végétatif de la vigne.

Par ailleurs, comme précédemment dans le cas de la posidonie, une illustration concernant les différentes voies de valorisation des déchets et/ou des fruits de vigne va être détaillée.

II.2.4. La valorisation des différents organes de la vigne

L'industrie du vin constitue une part importante de l'économie de plusieurs régions dans le monde. Le raisin (Figure 8) est l'une des plus importantes cultures de fruits, avec plus de 60 millions de tonnes produites par an (FAO STAT, 2013). Généralement, après vinification, les déchets de raisin sont utilisés comme source de production de polyphénols qui sont surtout utilisés dans le domaine médical à cause de leur effet antioxydant. Parmi eux, les anthocyanines sont utilisés comme colorants naturels. En effet, ces pigments sont responsables des couleurs (Figure 8), comme par exemple l'orangé, le rouge, le bleu et le violet (Tunde-Vatar et al., 2009).



Figure 8. Raisin

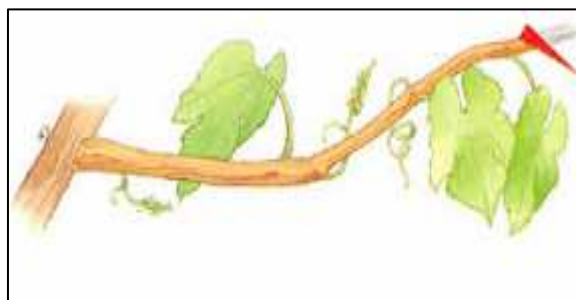


Figure 9. Tige de vigne

D'autre part, la tige de vigne est l'un des principaux sous-produits solides lors de la vinification du raisin. La tige de vigne est le squelette de la grappe et se compose de tissus lignifiés. On peut aussi rencontrer des extractibles dans les tiges de raisin (Ping *et al.*, 2011). La composition de la tige de vigne (Figure 9) a été établie en termes de lignine, sucres, cendres, matières extractibles et tanins contenus (Ping *et al.*, 2011; Mansouri *et al.*, 2012). Cette biomasse (la tige de vigne) contient 34% de lignine, 36% de cellulose, 24% d'hémicelluloses et 6% de tannins (Ping *et al.*, 2011; Mansouri *et al.*, 2012). Les tannins, analysés par RMN du ^{13}C ont montré que ces produits étaient essentiellement de type procyanidines. La fraction des extractible dans le dichlorométhane a été caractérisée par GC-MS et était principalement composée d'acides gras. Différents procédés de prétraitement des tiges de raisin ont été comparés. En raison de la forte teneur en lignine et en tannins, l'acide sulfurique dilué et les prétraitements avec des solvants organiques conduit à un faible degré de délignification. Toutefois, un procédé d'oxydation par voie humide a permis une réduction significative de la lignine de Klason contenue dans la pâte lignocellulosique avec une bonne récupération et une amélioration de la digestibilité des glucides enzymatiques.

La tige de vigne peut être une matière première intéressante pour les industries des processus de bioconversion étant donné la teneur élevée en biomacromolécules, telles que la lignine, la cellulose et les hémicelluloses (Lorenzo *et al.*, 2002; Mansouri *et al.*, 2012). Comparé à d'autres matières lignocellulosiques (bois, cultures annuelles, etc.), la tige de vigne contient également une grande quantité de tannins concentrés (proanthocyanidines), composés d'unités monomères flavan-3-ol (Souquet *et al.*, 2000).

Récemment, des travaux ont été conduits sur l'utilisation des déchets de tiges de vigne tunisienne (de composition chimique : 14% d'extractibles par de l'eau chaude, 65,4% d'holocellulose, 35% de cellulose et 28% de lignine) comme source de matière fibreuse utilisable dans le domaine de la papeterie. Les propriétés du papier résultant ont été évaluées et comparées à celles d'autres papiers issus de plantes annuelles et du bois. Il est à noter que les propriétés mécaniques obtenues sont comparables à celles du papier à base de fibres de cellulose issues de plantes annuelles (Mansouri *et al.*, 2012).

Dans un contexte de raréfaction des ressources fossiles, la recherche de voies alternatives de production de matériaux est un axe prometteur, notamment la valorisation de la biomasse végétale dans les pays où les ressources en bois sont très limitées. Ceci justifie l'intérêt porté à l'exploitation des résidus agricoles ou de la biomasse marine qui sont susceptibles de représenter une nouvelle source de fibres cellulosiques pouvant être valorisées dans de nombreuses applications. Cette stratégie a déjà été adoptée pour plusieurs déchets agricoles disponibles dans différents pays, comme, par exemple, au Portugal (Antunes *et al.*, 2000; Cordeiro *et al.*, 2004; Abrantes *et al.*, 2007), en Inde (Dutt *et al.*, 2005 et 2008), en Malaisie (Rosli *et al.*, 2003; Chia *et al.*, 2008), en Iran (Hedjazi *et al.*, 2008), au Soudan (Khristova *et al.*, 2005, 2006) ou en Tunisie (Aguir *et al.*, 2006, 2007; Belgacem *et al.*, 1986; Khiari, 2010). Or, la composition chimique des matériaux lignocellulosiques est très complexe et varie d'une espèce à l'autre. Plusieurs classifications peuvent être mises en place. Une première classification peut être proposée en termes de teneur dans les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires, cellulose, hémicelluloses et lignine. Une deuxième classification pourra mettre en implication l'origine des matériaux : plantes ligneuses comme le bois (feuillus ou résineux) ou non ligneuses comme les plantes herbacées annuelles ou vivaces. Cependant, qu'il est important de signaler qu'au sein d'une même famille la composition chimique varie énormément d'une espèce à l'autre mais aussi pour une même espèce, d'une année à l'autre. C'est tout particulièrement le cas des plantes non ligneuses et ceci peut être expliqué par plusieurs paramètres, notamment la variation de la composition des sols et des conditions climatiques. Dans la suite de ce chapitre, la composition chimique des constituants des plantes ligneuses et non ligneuses (cas par exemple de la posidonie et de la vigne) et sa comparaison avec le bois sera discutée. Ensuite, la structure des fibres lignocellulosiques en termes d'organisation et de structure des parois de la paroi végétale sera présentée.

III. la biomasse végétale : composition chimique et organisation- structure des parois végétales

III.1. La composition chimique

La matière lignocellulosique est constituée de trois constituants majeurs, à savoir la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ces composés représentent l'essentiel de la biomasse végétale. A titre indicatif, la matière lignocellulosique consiste en général en 40 à 60% de cellulose, 20 à 40% d'hémicelluloses et 10 à 25% de lignine. On estime qu'environ 300 milliards de tonnes de biomasse végétale est synthétisée chaque année (Belgacem et Gandini, 2008)

III.1.1. La cellulose

C'est un polymère particulièrement important puisqu'il est le constituant principal de la biomasse végétale. Il est produit par la nature par dizaines de milliards de tonnes chaque année. Il est presque à l'état pur (>90%) dans la fibre de coton. La cellulose est probablement le premier polymère à avoir connu une industrialisation puisqu'elle est à la base de toutes les fibres textiles végétales (Klemm et al., 2005). La cellulose est une macromolécule formée par la répétition d'unités du type glucose, la jonction s'opérant par élimination d'une molécule d'eau, la formule chimique générale de la cellulose est donnée sur la Figure 10.

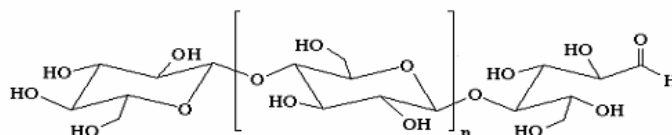


Figure 10. Formule chimique de la cellulose.

Pour la cellulose, le degré de polymérisation (n) a une valeur voisine de 3000, ce qui correspond à un poids moléculaire de l'ordre de 500000. La cellulose est la molécule organique naturelle la plus abondante sur la terre. En effet, ce polymère constitue la structure principale de nombreux végétaux avec une teneur variant de 15% à 99% (Tableau II).

Tableau II. Composition chimique des plantes ligneuses et non ligneuses (Khiari, 2010).

Référence		S.F.	S.C.	A.B.	1% NaOH	Cend.	Hol.	Lign.	Hemi.	Cell.
Bois d'arbre ou d'arbuste										
<i>Pinus brutia</i>	Copur <i>et al.</i> (2008)	2,2	2,8	1,94	16,1	0,4	75,5	26,1	28,5	47
<i>Pinus pinaster</i> **	Jimenez <i>et al.</i> (1990, 2008)	n.d	2	1-2,6	7,9-10,3	0,3-0,5	69-67	26-28	13, 7	56
<i>Eucalyptus globulus</i> **	Jimenez <i>et al.</i> (1990, 2008)	n.d	2,8	1,15	12,42	0,6	80,5	19,9	27,7	53
Olivier*	Jimenez <i>et al.</i> (1990,1992, 2008)	15,5	17	10,4	30,0	1,4	65,83	15,64	24,33	41,5
Chêne vert	Eugenio <i>et al.</i> (2006)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	71,2	16,3	28,3	43
<i>Prosopis alba</i>	Jimenez <i>et al.</i> (2008)	n.d	4,7	4,65	20,8	n.d	63,6	19,3	22,0	42
<i>Chamaecytisus</i>	Jimenez <i>et al.</i> (2008)	n.d	3	3,43	16,1	n.d	75,3	14,8	31,7	44
Phragmites	Jimenez <i>et al.</i> (2008)	n.d	5,4	6,36	34,7	n.d	64,1	23,6	24,4	40
<i>Retama monosperma</i>	Jimenez <i>et al.</i> (2008)	n.d	3,8	5,03	16,9	n.d	71,7	21,5	29,0	43
<i>Paulownia fortuna</i>	Jimenez <i>et al.</i> (1993, 2008)	n.d	9,6	5,5	31,5	n.d	70,7	22,4	33,3	37

S.F. : Solubilité dans l'eau froide ; S.C. : Solubilité dans l'eau chaude ; A.B : Solubilité dans les solvants organiques ; 1%NaOH : Solubilité à 1% hydroxyde de sodium ; Cend. : Cendres ; Hol. : Holocellulose ; Lign. : Lignine Klason (%) ; Hemi. : hémicellulose ; Cell.: Cellulose; * Moyenne de 2 ou 3 variétés ; ** Moyenne de 11 variétés.

Tableau II. Suite (Composition chimique des plantes ligneuses et non ligneuses).

Référence		S.F.	S.C.	A.B.	1% NaOH	Cend.	Hol.	Lign.	Hemi.	Cell.
Plantes herbacées ou non ligneuses										
<i>Arundo donax</i>	Shatalov <i>et al.</i> (2001)	n.d	6,7	9,2	n.d	4,8	61,2	20,9	32,1	29,2
Banana pseudo -stems	Cordeiro <i>et al.</i> (2004)	n.d	5,4	2,7	n.d	14	65,2	12,7	25,2	40
Paille de blé	Schott, S. (2000)	5,8-11	14	4,6-9,2	41-42,8	4-9	n.d	11-21	21-28,5	33-45,5
<i>Cynara Cardunculus</i> L*	Antunes <i>et al.</i> (2000)	n.d	10	6	n.d	8	64	20	26	38
Topinambour	Fiserova <i>et al.</i> (2006)	26,6	31	2,86	48,5	3	51,6	14,7	23,1	29
Arroche	Fiserova <i>et al.</i> (2006)	4,6	6,5	1,87	27,5	2	74,9	19,5	38,8	36
Amaranthe	Fiserova <i>et al.</i> (2006)	23,5	28	2,51	46,8	12	58,4	13,2	26,1	32
Kénaf (<i>Hibiscus cannabinus</i>)	Manfred, J. (1993)	n.d	n.d	n.d	n.d	1.7-5	n.d	14.5-18.7	n.d	31-39
<i>Miscanthus sinensis</i>	Barba <i>et al.</i> (2002)	n.d	9.1	3.1	n.d	0.7	72.5	19.9	30.3	42
Riz	Alcaide <i>et al.</i> (1990)	10,6	13	4,6-5,7	49,1	13-20	n.d	11-13,5	13-26,2	42-49,8
Orge	Alcaide <i>et al.</i> (1990)	16	16	4,7	47	4,9-7	n.d	7-18	24,5	34-48
Paille de seigle	Alcaide <i>et al.</i> (1990)	8,4	9,4	3,2-5,2	37,4	4- 4,3	n.d	18,5-19	23-30,5	55
Paille d'avoine	Alcaide <i>et al.</i> (1990)	13,2	15	4,4	41,8	7-7,5	n.d	11-19,6	16-27	37-53,6
Sorgho	Jimenez <i>et al.</i> (1993)	n.d	21,7	7,99	41,6	4,85	71,7	13,4	29,3	42

Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Ce polymère est renouvelable et, de ce fait, présente un grand intérêt du point de vue industriel. En effet, un grand nombre de textiles (coton, chanvre, jute, lin...) sont composés de ces fibres et le papier est constitué essentiellement de cellulose et d'hémicelluloses. Dans la nature, la cellulose est souvent combinée à la lignine (Satage, 2002). D'un point de vue chimique, elle correspond à l'enchaînement de motifs D-glucopyranose et, au plan cristallographique, elle contient deux unités monomères par période de fibre. On la considère donc comme résultant de la répétition d'unités cellobiose, l'enchaînement des groupes anhydroglucose est donné sur la Figure 11.

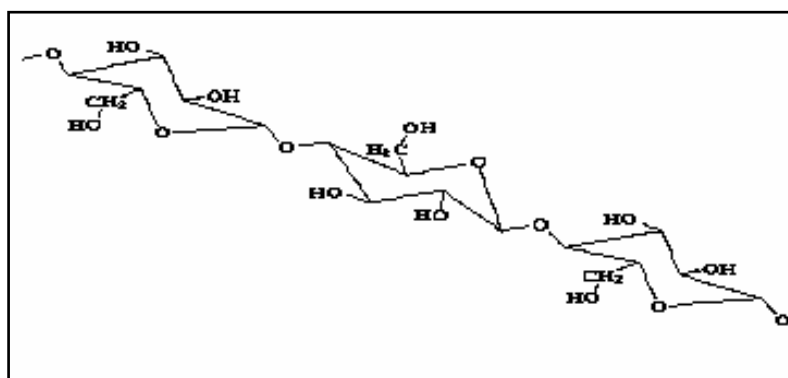


Figure 11. Schéma de la structure de la cellulose.

Deux types de liaison sont donc présentes, l'une très forte, à l'intérieur des chaînes macromoléculaires (intra), l'autre beaucoup plus faible, par l'intermédiaire des groupes 'OH' (inter), conduisant à l'assemblage des chaînes sous forme de nappes. Ces forces de cohésion sont cependant assez puissantes pour empêcher la dissolution de la cellulose dans l'eau et dans les solvants, et pour empêcher son ramollissement sous l'action de la chaleur. La cellulose est théoriquement un matériau thermoplastique, mais dans les faits elle ne se comporte pas comme tel. La masse molaire de la cellulose native est de l'ordre $1,5$ à 2.10^6 g/mol, bien qu'on ne retrouve pas cette valeur dans le cas où la cellulose est obtenue par extraction. Dans la cellulose pure, la structure moléculaire est presque parfaitement régulière car elle ne contient de défauts que dans une unité sur mille environ. A l'état natif, la cellulose est mélangée avec des hémicelluloses qui sont aussi des polysaccharides, mais ramifiés et de structures moléculaires diverses.

De tous les composés organiques qui peuvent être trouvés dans la nature, la matière la plus courante est la cellulose. Comme le nom la laisse entendre, elle est le principal constituant des cellules des tissus de plantes. Tous les matériaux cellulosiques rencontrés dans la nature ne contiennent pas la même quantité de cellulose. Certains tissus de plantes fibreuses,

notamment la ramie et le coton, contiennent une quantité élevée de cellulose, tandis que des matières comme le bois ne sont composées que de 40% de cellulose. Les constituants non-cellulosiques sont principalement la lignine, les pectines, les graisses et cires. Les chaînes cellulosiques sont arrangées sous forme fibreuse. La structure fibreuse est composée de chaînes macromoléculaires de longueurs différentes, plus ou moins parallèles à l'axe de la fibre. Il y a des zones 'cristallines', où les chaînes sont régulièrement disposées, et des zones 'amorphes', où l'orientation est moins régulière. La continuité des chaînes est responsable de la cohésion de ces deux phases. Il est présumé que les zones amorphes peuvent réagir plus facilement avec des agents chimiques ou gonfler dans les solvants. Organisées en faisceaux, les fibres assurent la cohésion et la rigidité des plantes ligneuses et non ligneuses. Ces éléments présentent des dimensions et des morphologies différentes d'une espèce à l'autre, que ce soit dans le cas du bois ou bien pour les plantes vivaces et annuelles. Le tableau III présente quelques exemples de longueur et largeur de fibres ainsi que le facteur de forme associé.

Tableau III. Caractéristiques morphologiques des fibres de plantes annuelles et de bois (d'après Atiken *et al.*, 1998).

	Données morphologiques		
	Longueur des fibres (mm)	Largeur des fibres (µm)	L/D
Feuillus	1,2	30	40
Résineux	3	35	85
Paille de blé	1,5	18	83
Bagasse	1.2	15	80
Bambou	2,4	20	120
Roseaux	1,4	15	93
Lin	30	20	1500
Jute	2,5	20	125
Chanvre	15	22	682
Ramie	75	50	1500
Kénaf	2,5	20	125
Abaca	5	20	250
Sisal	3	20	150
Ananas	4,5	10	1,5
Coton	18	20	900

La cellulose est un polymère naturel qui existe dans plusieurs états polymorphiques. Les principales formes cristallines de la cellulose sont la cellulose I, II, III et IV qui diffèrent entre elles par l'agencement des chaînes dans la maille cristalline. La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour identifier la forme cristalline et caractériser le taux de cristallinité des matériaux cellulosiques. Cependant, d'autres techniques permettent de caractériser le polymorphisme de la cellulose, comme la RMN¹³C à l'état solide. A titre d'exemple, grâce à cette dernière technique, on a pu identifier la cellulose native, dite aussi de type I, comme étant un composite de deux allomorphes I α et I β (Atalla et al., 1984). L'allomorphe I α possède une maille triclinique et une chaîne par maille, constituant la phase cristalline majoritaire des organismes primitifs (algues et bactéries), tandis que l'allomorphe I β a une maille monoclinique et deux chaînes par maille et constitue la phase majoritaire des plantes supérieures (bois, coton) (Figure 12). Divers traitements permettent de transformer la cellulose I en un autre allomorphe (Figure 13).

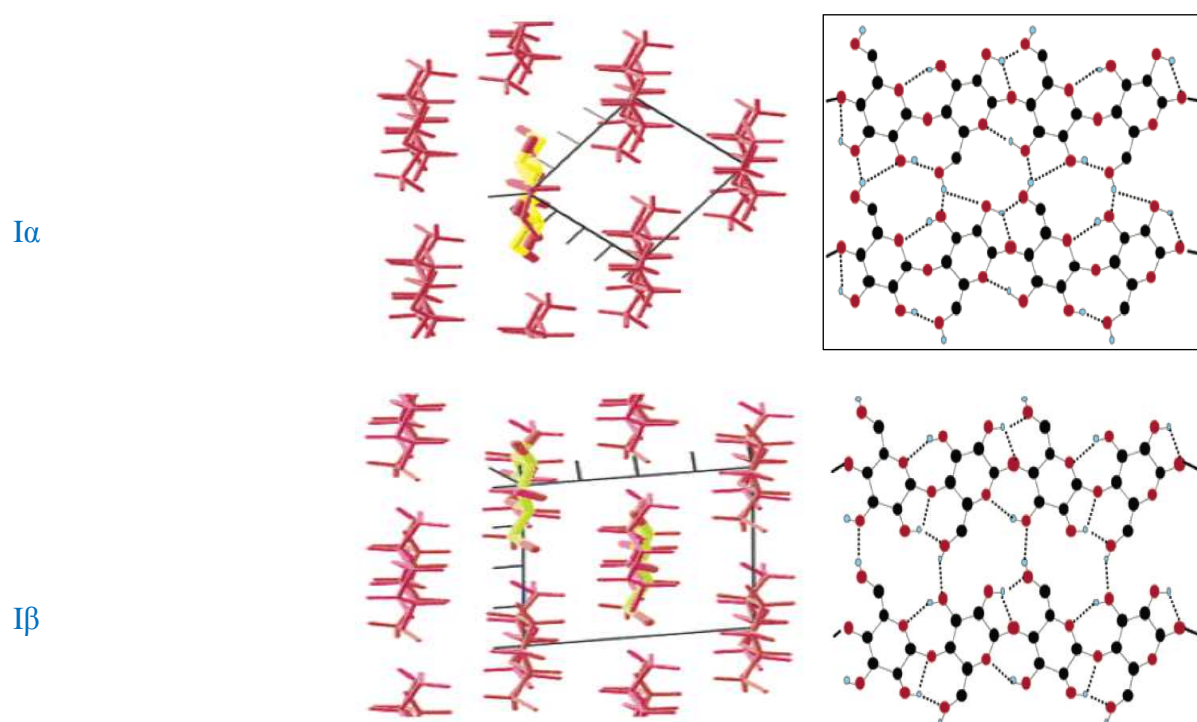


Figure 12. Représentation schématique des mailles élémentaires des allomorphes I α et I β de la cellulose I et du réseau des liaisons hydrogène intra- et interchaînes. Les atomes de carbone sont colorés en noir, ceux d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène de l'alcool primaire du carbone C6 sont colorés en bleu. Les atomes d'hydrogène restants ont été omis. (D'après Nishiyama et al. 2003).

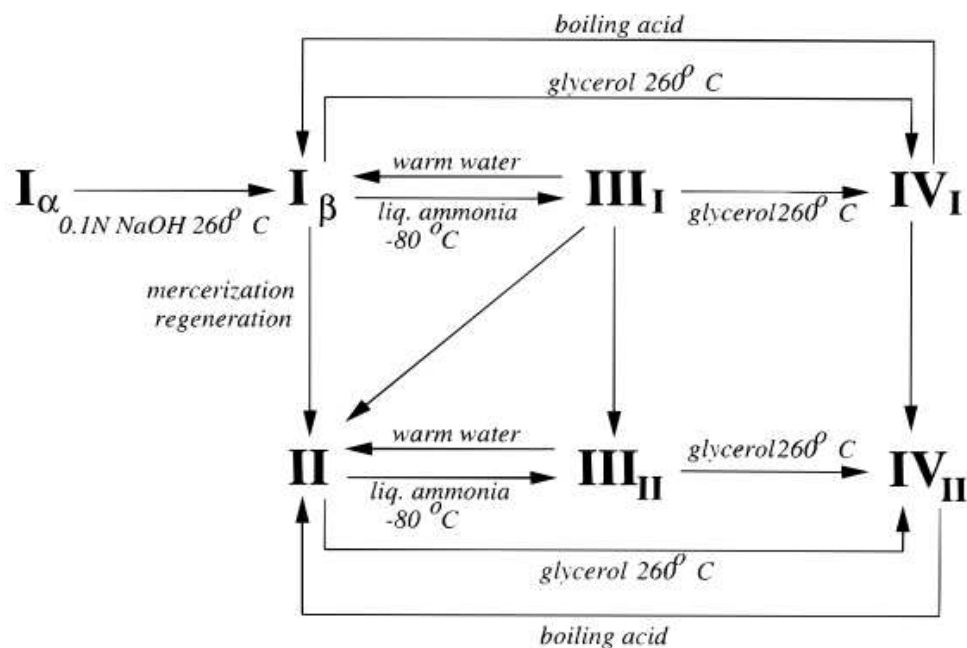


Figure 13. Les différentes possibilités de conversion de la cellulose par traitements chimiques ou thermiques

Ces différents polymorphes de la cellulose présentent des caractéristiques physiques et chimiques voisines en termes de degré de polymérisation ou de cristallinité. Il a été observé que seule la forme $I\alpha$ s'organise en une maille triclinique alors que les autres formes cristallines de type $I\beta$, II, III et IV sont organisées en une maille monoclinique. Le Tableau IV résume tous les paramètres de la maille cristalline de ces différents allomorphes de la cellulose.

Tableau IV. Paramètres de la maille cristalline des différents allomorphes de la cellulose.

Polymorphe	maille	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Angles (°)	Auteur
$I\alpha$	Triclinique	0,593	0,674	1,036	$\alpha : 67 ; \beta : 117 ; \gamma : 99$	Nishiyama et al. (2003)
$I\beta$	Monoclinique	0,801	0,817	1,036	97,3	Nishiyama et al. (2002)
II	Monoclinique	0,801	0,904	1,036	117,1	Kolpak et Blackwell (1976)
III	Monoclinique	1,025	0,778	1,034	122,4	Sarko et al. (1976)
IV	Monoclinique	0,801	0,812	1,034	120	Gardiner & Sarko (1985)

III.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes, de faible poids moléculaire et solubles en milieu alcalin. Par extension, est appelé hémicellulose tout polysaccharide présent

dans la paroi végétale n'étant ni de la cellulose, ni une substance pectique. Parmi les hémicelluloses, on trouve entre autre les xylanes, les mannanes et les arabinoxylanes. Le tableau V récapitule les différents composés hémicellulosiques, leur structure et leurs sources typiques.

Tableau V : Structure des principales hémicelluloses (Klemm et al., 2011).

Hémicellulose		Structure		Source
D-xyloglycane	Glucuronoxylyanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-D-xylopyranose Résidu : Acide 4-O méthyl- α -D-glucopyranosyluronique		Bois durs Fruits Graines Betteraves Peaux de raisins
	Arabinoxylanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dxylopyranose Résidu : α -L-arabinofuranose		Céréales
	Arabinoglucuronoxylanes et Glucuronoarabinoxylanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dxylopyranose Résidus : Acide 4-O méthyl- α -D-glucopyranosyluronique et α -L-arabinofuranose		Conifères Tissus lignifiés des herbes et céréales
D-Mannoglycane	Galactomannanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dmannopyranose Résidu : β -Dgalactopyranose		Palmiers Dattes Graines de Guar Graines de café vert Graines de caroube
	Glucomannanes	Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dmannopyranose Résidu : β -Dglucopyranose		Bois durs
D-xylo-D-glucanes		Squelette : β -(1 \rightarrow 4)-Dglucopyranose Résidu : α -D-xylopyranose		Herbes Bulbes d'oignons

III.1.3. La lignine

L'existence de la lignine a certainement été rapportée pour la première fois en 1819, par Braconnot (Belgacem & Gandini, 2008). On peut considérer comme connue la nature de la

lignine : c'est une macromolécule formée par polymérisation oxydative de monomères de type phénylpropane. La lignine est le polymère naturel le plus abondant dans le monde après la cellulose. A l'échelle mondiale, la production annuelle de biomasse est estimée à 172 milliards de tonnes de matière sèche, soit l'équivalent en énergie primaire de 15 fois l'énergie fossile consommée (Belgacem et Gandini, 2008). Si l'on considère que la lignine constitue entre 15 et 25% du végétal, le potentiel de cette molécule renouvelable annuellement est gigantesque mais trop peu exploité à l'heure actuelle par rapport à la cellulose utilisée pour la pâte à papier (Belgacem et Gandini, 2008). La structure macromoléculaire de la lignine est représentée sur la Figure 14.

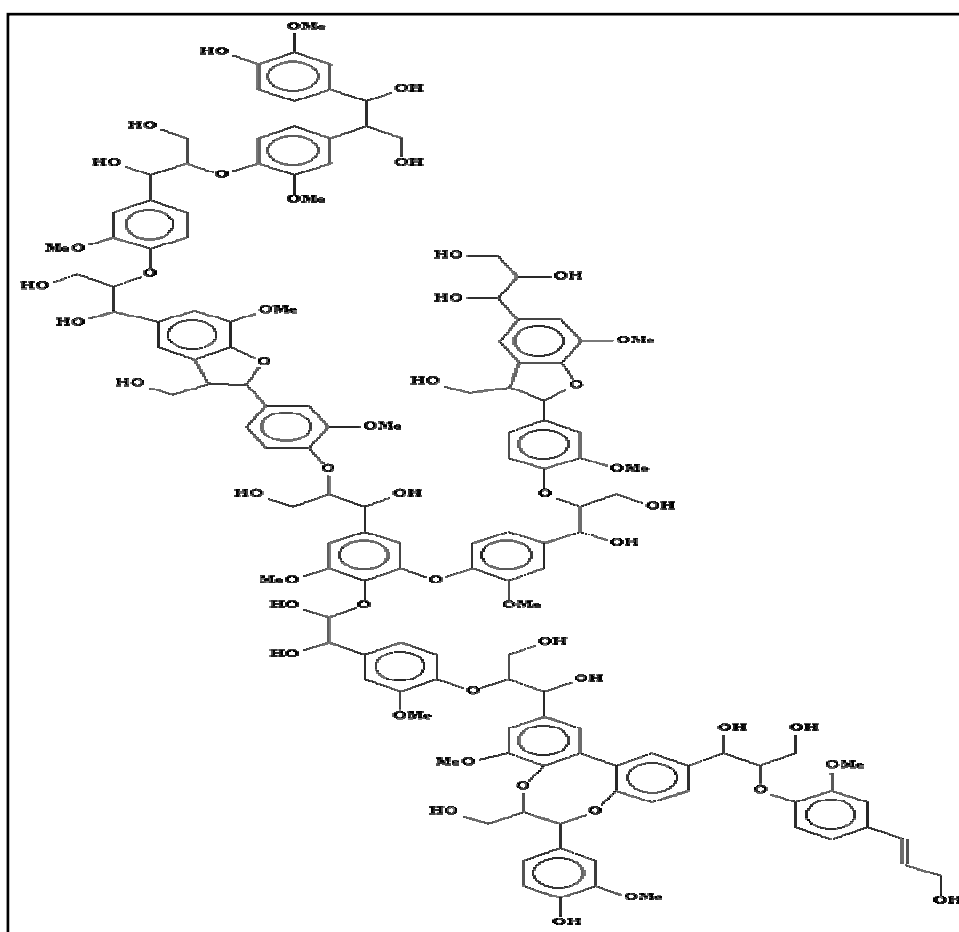


Figure 14. Différentes unités glucidiques constituant la lignine.

La structure de base de la lignine est constituée principalement de trois monomères alcools phénylpropane, à savoir les alcools coumarylique, coniferylque et sinapylique (Figure 15).

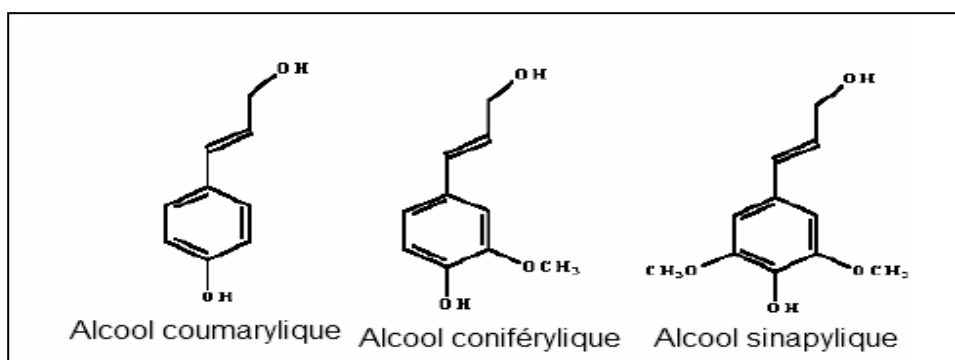


Figure 15. Les trois alcools phénylpropénoïques de la lignine.

La figure 16 représente ces différentes unités, qualifiées d'unités C-9. Les positions des carbones 3 et 5 peuvent être attribuées aux O- ou C- substitués.

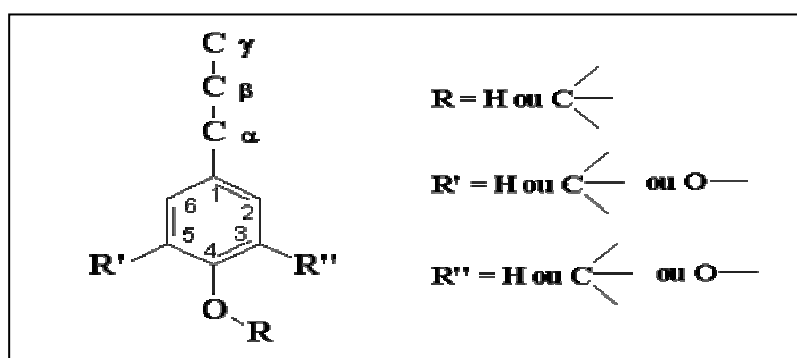


Figure 16. Représentation de l'unité C-9 caractéristique de la lignine.

La synthèse de la lignine est réalisée dans la nature par l'action d'enzymes qui, après polymérisation oxydative des trois monomères, forment les unités ou noyaux p-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G) et syringyl (S). Sa structure très complexe (Freudenberg, 1968) a été étudiée pendant de nombreuses années et reste toujours délicate à élucider. Ces trois alcools conduisent aux unités monomères constitutives de la lignine illustrées sur la Figure 17.

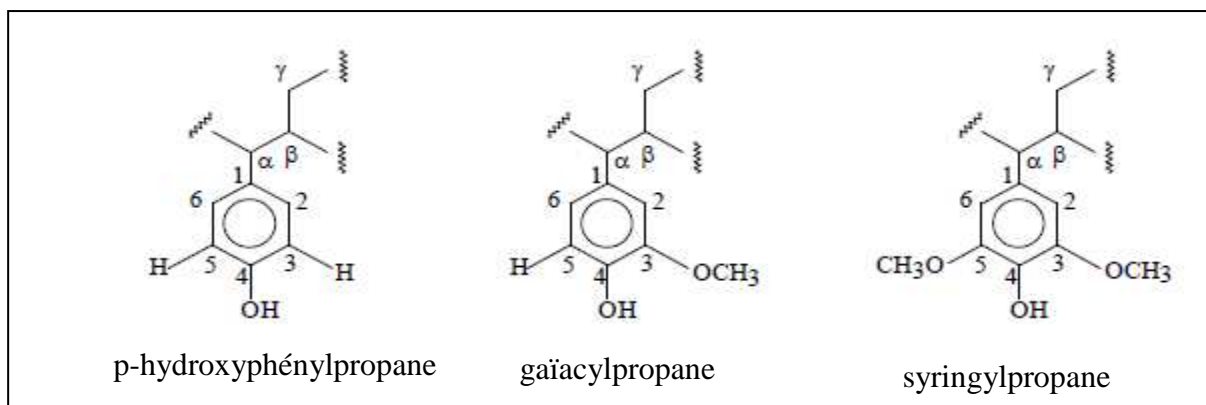


Figure17. Unités monomères constitutives de la lignine (d'après Monties, 1980).

III.1.4. Les pectines

Les pectines sont des macromolécules de nature glucidique, d'origine exclusivement végétale, composées essentiellement d'acides galacturoniques. Nous présentons dans le Tableau VI quelques motifs de monomères pectiques.

Tableau VI. Différentes unités glucidiques constituant les substances pectiques.

Composées	Structure
B-D-galactose	
β -D-glucose	
β -D-xylose	
α -D-fucose	
Acide α -D-galacturonique	

III.2. Les fibres lignocellulosiques : organisation et structure des parois

Nous allons maintenant aborder l'organisation en faisceaux et la structure de la paroi de végétale. En effet, la structure de la paroi cellulaire présente une stratification en trois couches (Figure 18) qui se différencient selon leur constitution chimique, l'orientation des microfibrilles de cellulose et les épaisseurs respectives ainsi que d'une espèce à l'autre. Par ailleurs, la structure de ces cellules peut s'avérer très complexe. De ce fait, dès la mise en œuvre des premiers microscopes électroniques vers 1945, les fibres celluloseuses de bois ou même d'autres espèces végétales ont fait l'objet de nombreuses observations comme décrit par Atiken et al. (1988). Les fibres celluloseuses sont formées par l'association de plusieurs

couches concentriques appelées parois, elles-mêmes constituées d'éléments plus petits, les fibrilles. La figure 18 illustre une coupe transversale d'une fibre de coton et met en évidence trois régions entourant un canal central appelé lumen.

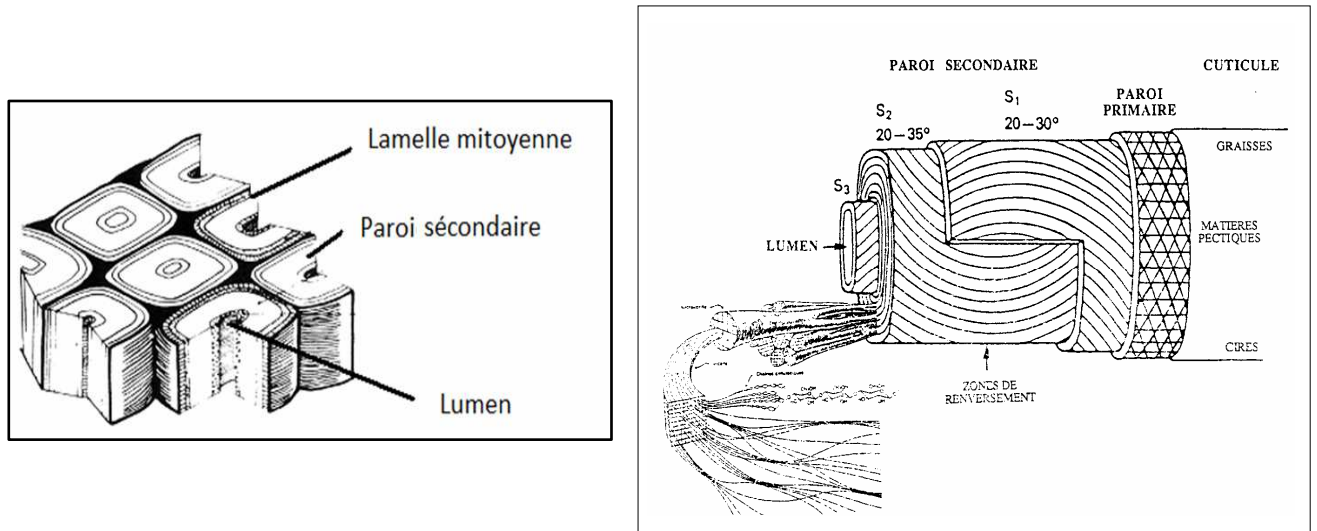


Figure 18. Coupe schématique d'une fibre de coton (Jeffries et al., 1969).

De la périphérie au centre, on observe successivement les constituants suivants, à savoir :

- La cuticule : La cuticule est un film très mince collé contre la paroi primaire qui présente un caractère hydrophobe lié à sa constitution, principalement de nature huileuse. La cuticule protège la fibre des agressions atmosphériques et surtout des radiations ultraviolettes, des effets de la température, de l'humidité, la poussière, etc.
- La paroi primaire : C'est une couche mince dont l'épaisseur, en moyenne voisine de $0,1 \mu\text{m}$, varie beaucoup d'une espèce végétale à l'autre. Cette paroi primaire est constituée principalement de cellulose, majoritairement amorphe, mais qui peut devenir cristalline après destruction de la cuticule (traitement de débouillissage, c'est-à-dire élimination des pectines et des cires). Un examen au microscope électronique montre, d'une part, que les fibrilles extérieures de cette couche sont parallèles à l'axe de la fibre, et d'autre part, que les fibrilles intérieures forment un réseau presque perpendiculaire à l'axe de la fibre.

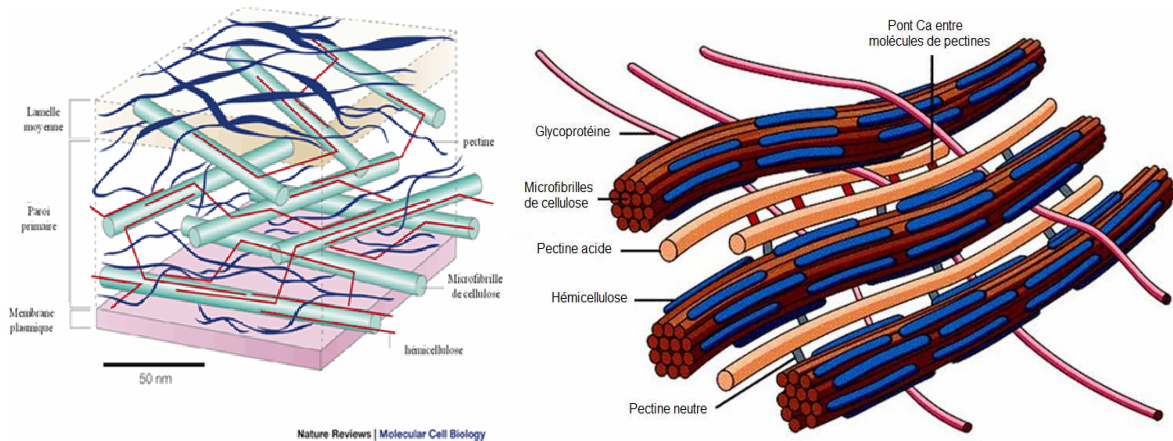


Figure 19. Architecture de la paroi primaire (Missoum, 2012).

- La paroi secondaire : la caractéristique de cette paroi est qu'elle est constituée d'une couche de cellulose très épaisse ayant une structure plus cristalline que celle de la paroi primaire. Elle est constituée de la superposition de 30 à 40 couches très minces d'épaisseur voisine de 0,1 à 0,3 μm . Chacune est disposée en spirale par rapport à l'axe de la fibre. L'examen au microscope de la paroi secondaire fait apparaître un réseau de trois couches distinctes présentant chacune un angle d'inclinaison donné par rapport à l'axe de la fibre. Cette inclinaison dépend de l'origine de la plante (bois, plantes annuelles et vivaces, ..). Les trois couches sont (Atiken *et al.*, 1988) :
 - La couche S1 ou couche externe placée contre la paroi primaire. Elle est formée d'une structure de fibrilles très organisée.
 - La couche S2 : C'est une zone moyenne ayant une épaisseur de plusieurs micromètres. Elle contient la majeure partie de la cellulose de la fibre : environ 99 % de la masse de cellulose. Compte tenu de l'importance relative de la couche S2, c'est généralement la valeur de l'angle d'orientation des microfibrilles de cette couche qui est prise comme valeur caractéristique de la fibre.
 - La couche S3 : C'est une couche d'épaisseur voisine de celle de la couche S1. Les fibrilles qui constituent cette couche forment une spirale presque perpendiculaire à l'axe de la fibre.

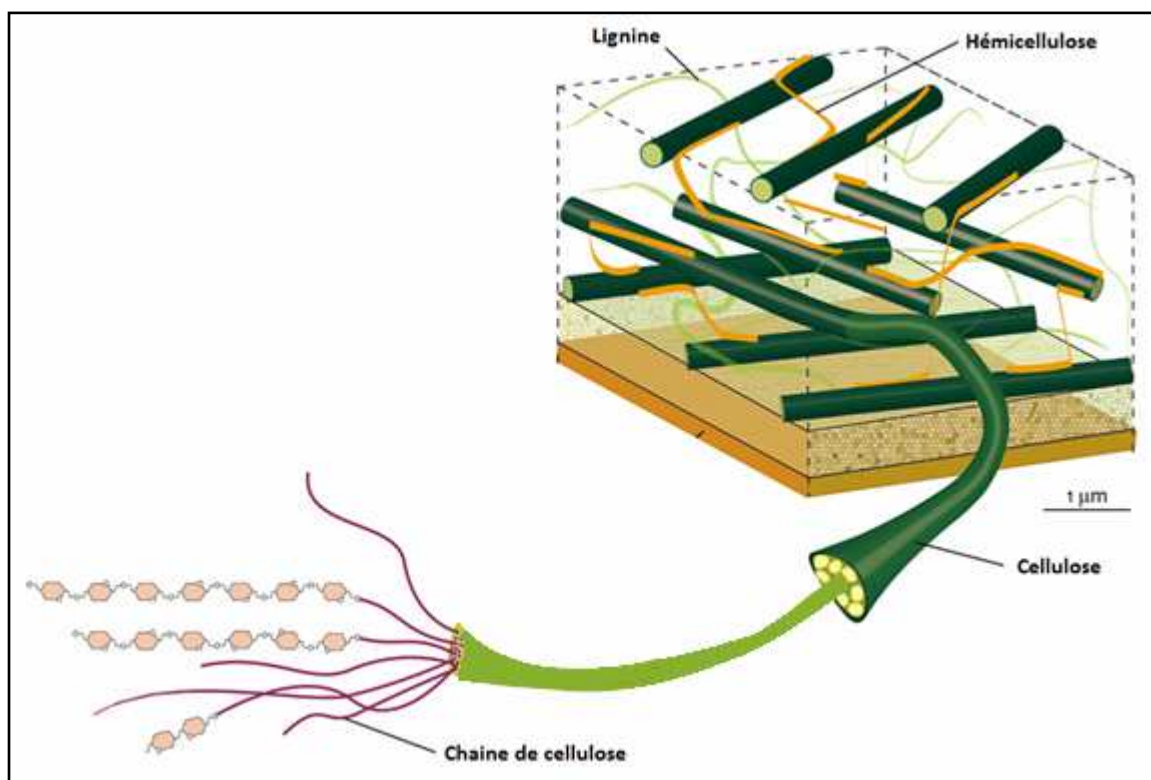


Figure 20. Architecture de la paroi secondaire (Lavoine, 2013).

- Le lumen : C'est un canal constitué d'une membrane plastique qui est formée principalement de cire, de pectines et de résidus de protoplasme. Il assure l'alimentation de la fibre lors de sa croissance. le lumen s'étend sur toute la longueur de la fibre avec des dimensions qui sont très variables selon sa maturité. Il disparaît complètement lors des traitements alcalins (Warwicker et al., 1966).

La comparaison des structures des fibres de bois avec celles d'autres plantes non ligneuses montre que ces dernières possèdent également des structures concentriques comprenant plusieurs parois plus ou moins lignifiées. En revanche, le nombre de parois est variable (1, 2, 3 ou plus) et leur arrangement est trop varié pour pouvoir être décrit ici. Toutefois, ces fibres possèdent toutes des fibrilles enroulées en hélices parallèles autour de l'axe de la fibre.

Bien que l'extraction et la caractérisation des fibres et leur utilisation dans la préparation de matériaux composites aient fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années, un intérêt grandissant est porté à la préparation de nanocristaux de cellulose et de nanofibrilles de

cellulose. Leur utilisation dans le domaine des nanocomposites à base de polymère a pris de l'ampleur récemment. Nous poursuivrons dans ce qui suit la description détaillée des procédés de préparation de nanocellulose.

IV. La nanocellulose : Terminologies, NCC et NFC

Avant de commencer à décrire les procédés de préparation et l'extraction des nanocristaux de cellulose ou nanofibrilles de cellulose, il est important de fixer la terminologie concernant les nanomatériaux cellulosiques ou nanocellulose. Ce dernier terme est utilisé pour décrire les matériaux cellulosiques isolés de matériaux lignocellulosiques avec une dimension à l'échelle du nanomètre. Dans la littérature, l'appellation n'a été standardisée que récemment, ce qui justifie l'existence de plusieurs noms pour décrire les mêmes types de nanoparticules de cellulose. Récemment TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) a proposé d'uniformiser la terminologie (standardisation des termes ainsi que la définition pour cellulose nanomatériaux WI 3021). La Nomenclature, l'abréviation, et les dimensions applicables à chaque sous-groupe sont rapportées dans la figure 21.

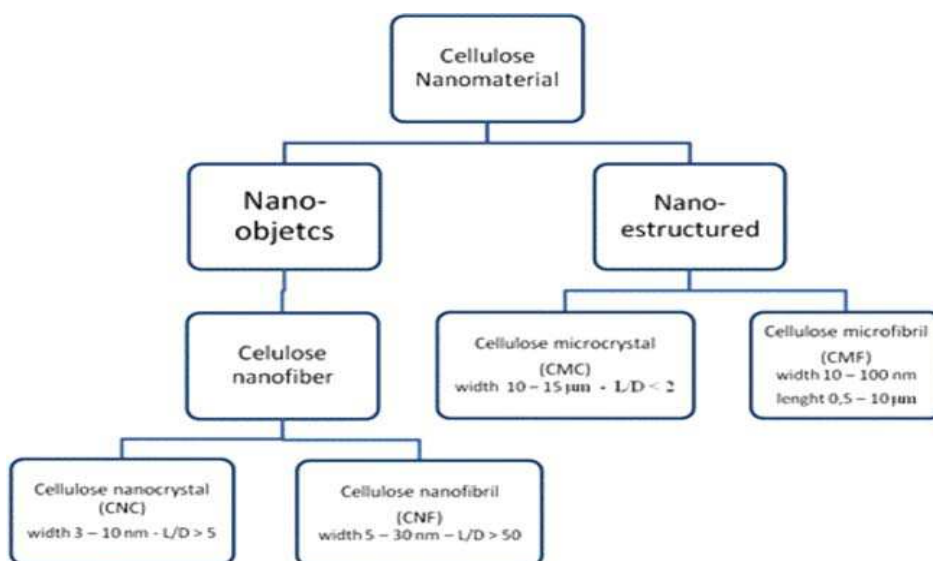


Figure 21. Les termes standards appliquée pour la nanocellulose selon Tappi WI 3021.

En se basant sur leurs dimensions, on distingue principalement trois grandes catégories à savoir :

- Les nanofibres de cellulose NFC appelées aussi cellulose microfibrillée ou/et nanofibrilles ou/et cellulose nanofibrillée. Ce type de matériaux est obtenu par délamination des fibres par un traitement mécanique à haute pression et/ou traitement enzymatique ou chimique. Le diamètre des nanofibres obtenues est

de l'ordre de 5 à 60 nm et la longueur est de l'ordre de quelques microns (Figure 22a).

- Nanocristaux de cellulose NCC, appelés aussi cristallites ou/et (nano)whiskers ou/et cellulose nanocristalline. Ces nanocristaux sont obtenus par hydrolyse acide. Le diamètre des cristaux de cellulose obtenus est de l'ordre de 5 à 70 nm et leur longueur varie entre 100 et 500 μm en général et peut être de l'ordre de quelques microns dans le cas des tuniciers et certaines algues (Figure 22b).
- Nanocellulose bactérienne NCB appelée aussi cellulose bactérienne ou/et microbial cellulose ou/et biocellulose. La NCB est produite par des bactéries. Elle est constituée de filaments ayant un diamètre de l'ordre de 20 à 100 nm et une longueur de l'ordre de quelques microns (Figure 22c).

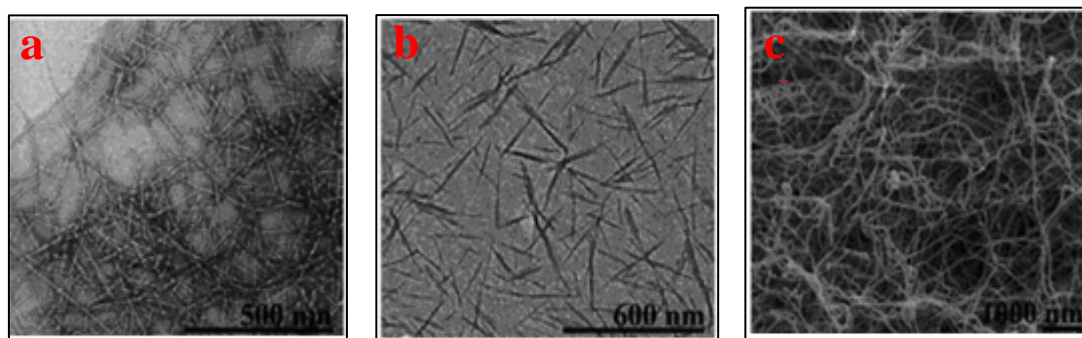


Figure 22. Images de microscopie électronique à transition de a) NFC, b) NCC et c) NCB.

Dans ce qui suit, nous focalisons notre travail sur les nanofibres et les nanocristaux de cellulose, en précisant à chaque fois les procédés d'extraction et les principales caractéristiques.

IV.1. Nanocristaux de cellulose (NCC)

Comme sous famille de la nanocellulose, on trouve les nanocristaux de cellulose appelée NCC et possédant des dimensions finies. Dans ce cas, un traitement de la matière première cellulosique, après une opération de délignification, est réalisé avec une solution d'acide concentré qui hydrolyse la liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$ liant les unités anhydroglucoses (Mukherjee, Sikorski et al. 1951; Ranby 1951). La figure 23 représente le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de la liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$ qui est particulièrement sensible à l'action de l'acide. En effet, il existe trois étapes, à savoir :

- (i) Dans un premier temps, le proton de l'acide qui est un catalyseur interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison $\beta(1,4)$ -glycosidique (I), formant un acide

conjugué (II). Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III).

- (ii) La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un cation carbonium non cyclique (III').
- (iii) Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice (Philipp et *al.*, 1979).

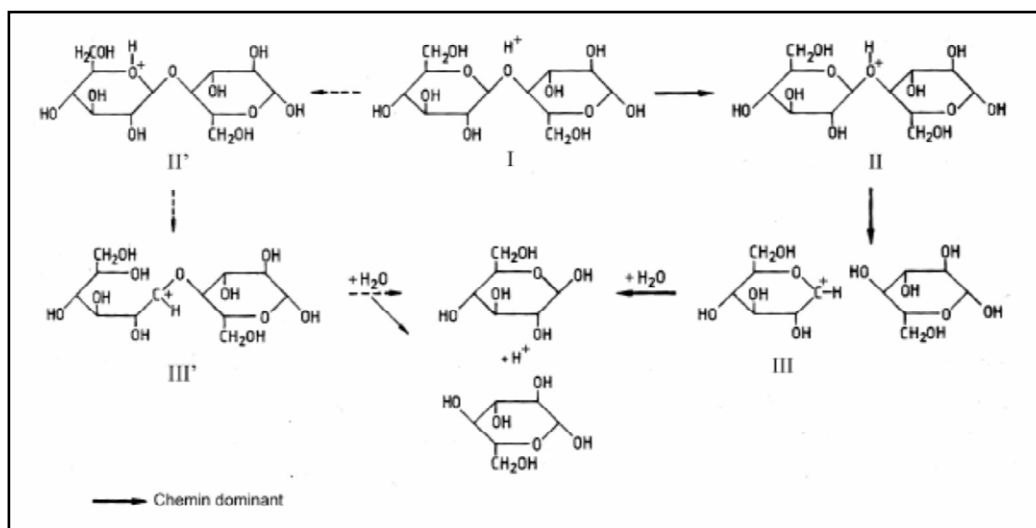


Figure 23. Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose.

L'importance de la dépolymérisation dépend de la force de l'acide, de sa concentration, de la température et de la durée de la réaction. L'acide attaque plus facilement les zones contenant des défauts de structure comme les torsades (Figure 24). Ainsi, par une hydrolyse douce et maîtrisée des microfibrilles, des nanocristaux individuels allongés appelés nanocristaux de cellulose sont obtenus (Battista et *al.*, 1956; Marchessault et *al.*, 1961). Ces derniers sont plus courts que les microfibrilles mais de largeur équivalente (Orts et *al.*, 1998).

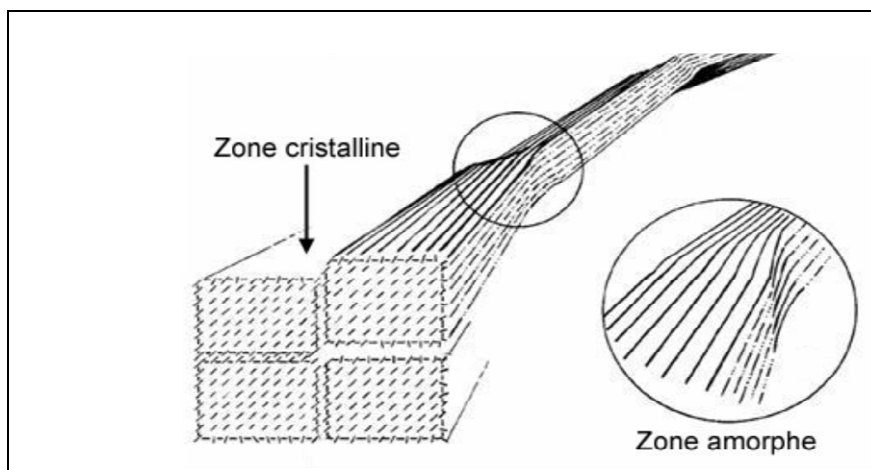
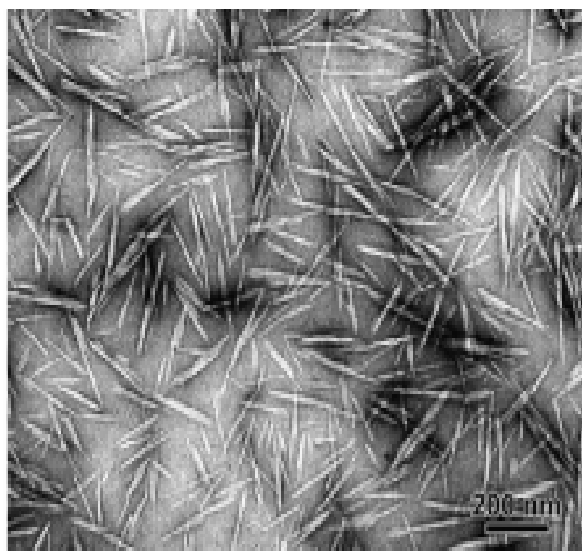


Figure 24. Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et désorganisées le long d'une microfibrille (Rowland et Roberts, 1972).

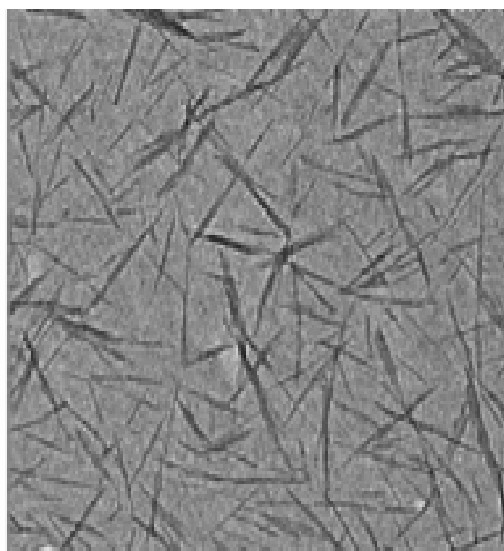
Les nanocristaux de cellulose peuvent être préparés à l'aide de plusieurs acides. A l'échelle industrielle, la suspension de NCC est préparée grâce à l'hydrolyse avec l'acide chlorhydrique mais l'acide le plus couramment utilisé en laboratoire est l'acide sulfurique H_2SO_4 . Ainsi, des suspensions colloïdales aqueuses stables de nanocristaux individuels peuvent être préparées (Marchessault et *al.*, 1959; Revol et *al.*, 1992; Revol et *al.*, 1994). Le traitement à l'acide sulfurique permet d'introduire des groupes sulfates à la surface des cristaux. Ces charges négatives à la surface des cristaux induisent des forces de répulsion qui facilitent l'individualisation et la bonne dispersion des NCC dans un milieu aqueux (Marchessault et *al.*, 1959; Revol et *al.*, 1992; Revol et *al.*, 1994). Ces suspensions sont stables et ne présentent aucune précipitation ou sédimentation. En revanche, le traitement de la cellulose avec l'acide chlorhydrique conduit à des suspensions qui ne sont généralement pas stables et floculent. La quantité de groupements carboxyles est trop faible pour éviter la floculation des NCC obtenus. Il est également possible de préparer des NCC par hydrolyse à l'acide chlorhydrique suivie d'une oxydation par l'hypochlorite de sodium catalysée par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle), pour introduire des groupements carboxyles à la surface afin de faciliter la stabilisation dans l'eau (Araki et *al.*, 2001; Roumani et *al.*, 2004; Montanari et *al.*, 2005).

En général, les NCC peuvent aussi être produits avec une variété de degrés de cristallinité et de dimensions morphologiques (Fig. 25). Ceci peut être expliqué par l'origine de la cellulose et les conditions expérimentales adoptées. Ainsi, les NCC provenant d'algues et de tuniciers

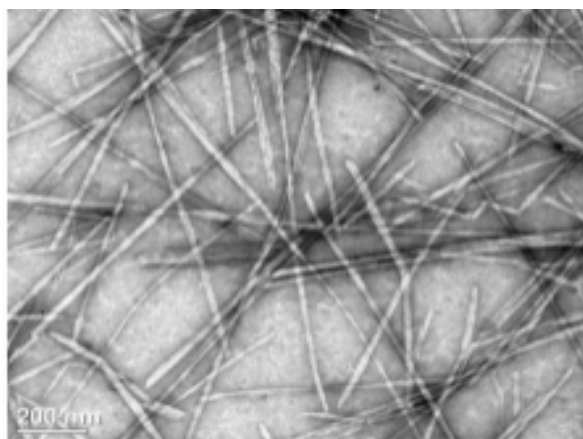
qui sont très cristallins (80 à 95 %) donnent des nanocristaux de quelques micromètres de long (Sassi, 1995), alors que celles de bois, qui présentent une cristallinité plus faible (60 à 70 %) donnent des NCC plus courts, de quelques centaines de nanomètres (Fengel et Wegener, 1984). Quelle que soit l'origine de la cellulose, les nanocristaux préparés par hydrolyse présentent une forte polydispersité en longueur (Favier *et al.*, 1995; Dong *et al.*, 1998) qui peut être attribuée à une distribution hétérogène des régions amorphes.



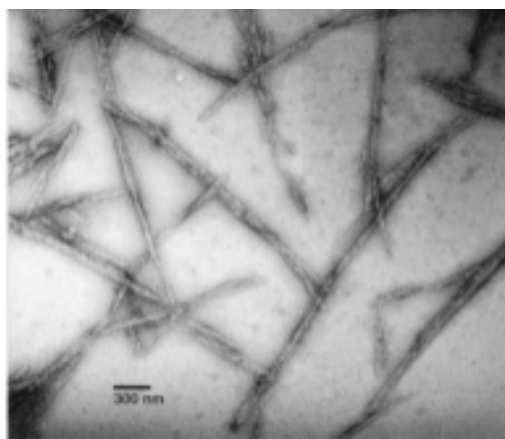
NCC de ramie (*Plante*)



NCC de Coton (*Plante*)



NCC de tunicine (*Animal*)



**NCC de cellulose bactérienne
(*Bactérie*)**

Fig.25. Images MET de nanocristaux de cellulose préparée à partir de ramie, coton, tunicine et cellulose bactérienne (Dufresne, 2012).

Dans le but d'étudier la morphologie et les dimensions des NCC de cellulose, plusieurs techniques peuvent être utilisées, à savoir la microscopie électronique à transmission (MET) ou la microscopie à force atomique (AFM), ou bien la diffusion des rayons X ou des neutrons

aux petits angles. Une étude complète menée par Elazzouzi (2006) mettant en jeu une combinaison de ces techniques a permis d'établir que la forme des nanocristaux de cellulose, en particulier de coton, était plutôt parallélépipédique et provenait de l'association de quelques NCC de cellulose individuels. Cette étude conduit à une évaluation de la largeur des nanocristaux de cellulose supérieure à celle usuellement trouvée dans la littérature. Le tableau VII rassemble les tailles mesurées pour des nanocristaux de celluloses issues des sources de cellulose les plus couramment employées, en indiquant la technique utilisée.

Tableau VII. Dimensions des NCC issus de différentes sources
(Bendahou, 2009).

Source de cellulose	Technique	Longueur	Largeur
Coton	MET	100-150 nm	5-10 nm
	MET	70-170 nm	7 nm
	DDL	225 nm	15 nm
	AFM	150-210 nm	5 -11 nm
	Combinées	105-145 nm	7* 20 nm
Bois	MET	180-220 nm	3,5 nm
	MET	100-200 nm	5 nm
	AFM	135-147 nm	5 nm
	Combinées	75-135 nm	4* 12 nm
Tunicien	MET	1µm	10 -20 nm
	MET	1-3 µm	15 -30 nm
	SANS	-	8,8 *18,2 nm
	DDL	1,16 µm	16 nm
	Combinées	1,08 µm	10 * 23 nm
<i>Acetobacter</i>	MET	0,1 à 1-2	10 * 50 nm
<i>Valonia</i> (algue)	MET	> 1 µm	10 à 20 nm

IV.2. Nanofibres de cellulose

La société ITT Rayonnier a développé aux Etats Unis dans les années 80 le premier procédé de production de MFC appelé aussi **nanofibres de cellulose** « NFC ». Il s'agit de la production de NFC à partir d'une pâte à papier en utilisant un homogénéisateur mécanique (Herrick et al. 1983; Turbak et al. 1983). Les NFCs obtenues ont été caractérisées par un comportement rhéologique de gel thixotrope, suscitant ainsi un intérêt pour des applications dans les formulations agroalimentaires, cosmétiques ou de peinture. Toutefois, le coût énergétique élevé du traitement mécanique semble avoir été initialement un frein au

développement de cette technologie. Ceci est clairement illustré par le nombre de publications parues pendant la vingtaine d'années qui ont suivies et l'augmentation notable de la production scientifique à partir des années 2000 (Figure 26).

Les nanofibrilles de cellulose, également appelées microfibrilles de cellulose ou/et cellulose nanofibrillée ou/et plus récemment nanofibres de cellulose (NFC), a fait l'objet d'activités de recherche intenses, principalement dans les domaines des nanocomposites (Klemm et al., 2005; Siqueira et al, 2010a; Siro et Plackett, 2008). L'intérêt scientifique pour cette nouvelle matière augmente de manière exponentielle, comme l'illustre la Figure 25 où l'évolution du nombre de publications scientifiques sur le sujet passe de 119 publications/an à 962 publications/an ces 5 dernières années (2007-2014).

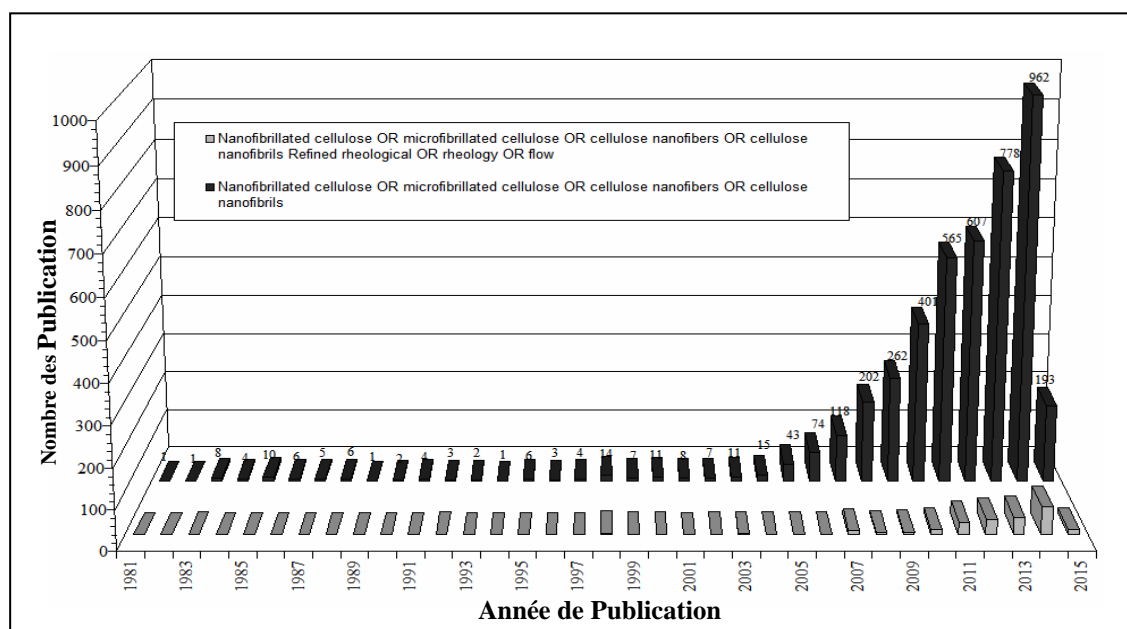


Figure 26. Evolution du nombre annuel de publications sur les NFC de 1981 à février 2015 (■ : Nanofibrillated cellulose OR microfibrillated cellulose OR cellulose nanofibers OR cellulose refined rheological OR rheology OR flow ; □ Nanofibrillated cellulose OR microfibrillated cellulose OR cellulose nanofibers OR cellulose nanofibrils).

Comme déjà mentionné auparavant, les nanofibrilles de cellulose (NFC) ont été initialement développées par Turbak et al. vers les années 1980 avec une homogénéisation à haute pression en utilisant une suspension fibreuse de bois. Les NFC ont été isolés à partir de différents matériaux lignocellulosiques utilisant différentes technologies mécaniques tels que :

- l'homogénéisateur haute pression (Tableau VIII) (Alila et al, 2013; Andresen et al., 2006; Andresen et Stenius, 2007; Djafari Petroudy et al, 2014; Erkisen et al, 2008; Herrick et al, 1983; Nakagaito et Yano, 2004; Rezayati Charani et al, 2013; Stenstad et

al, 2008; Syverud et Stenius, 2009;. Turbak et al, 1983; Winuprasith et Suphantharika, 2013; Zhang et al., 2012),

Tableau VIII. Pré- et post-traitements appliqués pour différentes sources en utilisant l'homogenizer comme un traitement mécanique.

Sources	Prétraitement	Traitement mécanique	Post-traitement	Références
Pâte de betterave	-	Homogénéisateur	-	Dinand et al., 1996
Pâte de bois de bouleau	-		-	Diez et al., 2011
Pâte de pomme de terre	-		Acétylation	Dufresne and Vignon, 1998
Pâte de bois d'origine de Pine	-		-	Rodionova et al., 2011
Pâte blanchie de Spruce	-		Couchage avec l'hexaméthylène diisocyanate et modification chimique en utilisant deux groupes d'amine.	Stenstad et al., 2007
Pâte de bois (Eucalyptus et Pinus radiata)	-		-	Syverud et al., 2011
Pâte kraft et blanchie (eucalyptus and pinus radiata)	TEMPO-Oxidation	Homogénéisateur	-	Syverud et al., 2011
Tuniciér			-	Iwamoto et al., 2009
Pâte kraft de résineux			-	Xhanari et al., 2010
Pâte de sulfite	Carboxyméthylation	Homogénéisateur	-	Mikkonen et al., 2011
Pâte de sulfite			-	Siro et al., 2011
Pâte sulfite de résineux			-	Plackett et al., 2010
Pâte de bois	enzymatique	Homogénéisateur	-	Wichmann, 2008
Pâte de feuillus blanchie -sulfite			-	Svagan et al., 2009
Pâte de bois kraft et blanchie			-	Liu et al., 2011

- Le microfluidiseur (Tableau IX) (Bendahou et al, 2010), le moulin à ultrafines (Abe et al, 2007 Abe et Yano, 2009. Hassan et al, 2012; Iwamoto et al, 2005 2008; Jang et al, 2013; Subramanian et al, 2008),
- le cryo-broyage (Chakraborty et al., 2005; Janardhnan et Sain, 2006), et les ultrasons (Zhao et al, 2007). Dans tous les cas, l'isolement des nanofibres de cellulose à partir des fibres a été réalisé en utilisant la force de cisaillement élevé qui facilite la séparation des fibrilles. En fait, l'isolement des nanofibres nécessite une grande consommation d'énergie, ce qui a freiné le développement de cette méthode. D'autres voies ont été proposées à partir de 1996 qui consistent à effectuer un prétraitement des fibres avant l'isolation des nanofibres par traitement mécanique. Nous détaillerons dans ce qui suit la préparation des NFCs.

Tableau IX. Pré- et post-traitements appliqués pour différentes sources en utilisant le microfluidiseur comme un traitement mécanique.

Sources	Prétraitement	Traitement mécanique	Post-traitement	Références
Pâte de sulfite blanchie	-	Microfluidiseur	-	Wang et al. (2011)
Pâte de eucalyptus de bois	-		-	Bilbao-Sainz et al. (2011)
Pâte de Luffa Cylindrica	-		-	Siqueira et al. (2010)
Fibre de sisal	-		Modification chimique	Siqueira et al. (2011)
Pâte feuillue blanchie	Raffinage			Taipale et al. (2010)
Pâte résineuse blanchie				Spence et al. (2011)
Pâte kraft -blanchie de bambou	TEMPO-Oxidation	Microfluidiseur	-	Zhang et al. (2010)
Pâte kraft			-	Johnson et al. (2008)
Pâte sulfite- blanchie feuillus	Carboxyméthylation	Microfluidiseur	-	Henriksson et al. (2008)
Fibre de Sisal	enzymatique	Microfluidiseur	-	Siqueira et al. (2010)
Pâte de feuillus blanchie -sulfite			-	Pääkkö et al. (2007)
Pâte de sulfite	H ₂ SO ₄ traitement	Microfluidiseur		Zimmermann et al. (2004)

IV.2.1. Préparation des nanofibrilles de cellulose

Les nanofibrilles la cellulose peuvent être produites à partir de différentes sources de bois ou résidus végétaux. On trouve par exemple la paille de blé et les coques de soja (Alemдар et Sain, 2008), la pulpe de betterave à sucre (Dufresne et al., 1997; Dinand et al 1996, 1999; Gousse et al 2004; Habibi et Vignon, 2008), la pulpe de pomme de terre (Dufresne et al., 2000), la racine de rutabaga (Bruce et al., 2005), la bagasse (Bhattacharya et al., 2008), le sisal (Morán et al., 2008), les algues (Imai et al., 2003), les fruits ou raquettes de cactus (Habibi et al., 2009; Malainine et al., 2005) et le rachis du bananier plantain (Zuluaga et al., 2009). Evidemment, le bois reste la matière première la plus utilisée pour produire des NFC. À nos jours, il semble que la production de NFC est plus intéressante que les NCC. Ceci réside principalement dans la simplicité de son procédé de préparation. En fait, les NFC sont essentiellement préparées par un traitement mécanique d'une suspension fibreuse. De plus, le rendement est proche de 100% tandis que pour les NCC le rendement est significativement plus faible notamment du fait de la dissolution des zones amorphes de la cellulose. Plusieurs articles de revue se sont intéressés à la préparation de ces suspensions (Siró and Plackett, 2010; Lavoine et al., 2012). La facilité avec laquelle la fibrillation peut être produite dépend de la matière première employée, et du procédé de défibrillation utilisé, tel que la sonication, le broyage, la microfluidification, le concassage, ou le raffinage à fort taux de cisaillement.

Depuis la première étude rapportant la préparation de nanofibrilles de cellulose dans les années 80, plusieurs méthodes ont été développées pour augmenter la fibrillation et la qualité des NFC, à savoir : l'homogénéisateur, le microfluidiseur (une chambre à haute pression de fibrillation) et le broyeur Massuko (Figure 27).

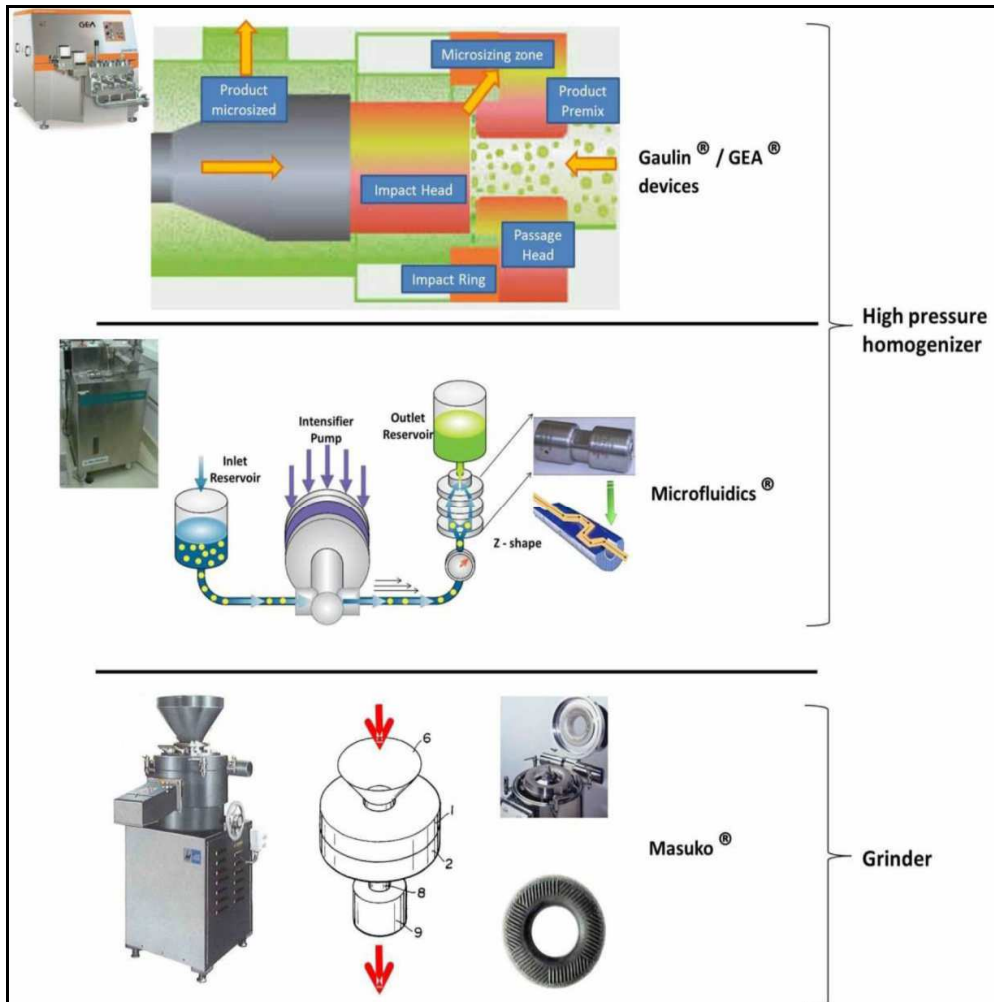


Fig. 27. Les différents traitements mécaniques pour la fibrillation de la cellulose.

Récemment, de nouvelles stratégies ont été proposées pour réduire la consommation énergétique importante associée à la fibrillation et améliorer significativement la qualité de celle-ci lors du traitement de pâte de bois. On distingue principalement deux grandes voies, à savoir l'oxydation par TEMPO ou l'attaque enzymatique (Pääkkö et al. 2007) avant l'opération mécanique.

- Les prétraitements enzymatiques permettent la préparation de NFC avec une consommation d'énergie significativement réduite. La cellulose est dégradée

dans la nature par un ensemble d'enzymes appelées cellulases. Pour dégrader la cristallinité de la cellulose, les cellulases de type "A" ou "B" sont recommandées. En revanche, les deux types "C" ou "D" ont une action plus douce et sont préconisés pour améliorer la dégradation de la cellulose. Pendant la préparation des NFC, les cellulases isolées peuvent être appliquées pour modifier la structure plutôt que dégrader la cellulose (Henriksson et al., 2007; Pääkkö et al., 2007).

- La réaction d'oxydation par réactif TEMPO est une méthode bien connue pour modifier sélectivement la surface de la cellulose dans des conditions aqueuses et douces (Saito et al., 2006a, 2006b; Saito et Isogai, 2004,). Le principe de base de ce prétraitement consiste en l'oxydation des fibres de cellulose via l'ajout de NaClO à la suspension aqueuse de cellulose en présence de 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) et NaBr à pH 10-11 à température ambiante. La modification chimique des fibres par oxydation à l'aide du radical TEMPO convertit sélectivement les hydroxyles primaires en surface des microfibrilles en fonctions carboxylates (Saito et al. 2006; Isogai et al. 2011). Une simple agitation mécanique ou un bref traitement par sonication permet dans ce cas d'obtenir des gels dont la structure locale est composée de microfibrilles de 3-4 nm, indiquant une défibrillation particulièrement efficace.

Enfin, une troisième approche a connu un développement important, il s'agit de la réaction de carboxyméthylation. En effet, des études montrent que l'introduction des charges à la surface du substrat par carboxyméthylation, avant de réaliser un passage au sein d'un microfluidiseur (Wagberg, Decher et al. 2008), permet l'obtention en suspension des objets de sections comprises entre 5 et 15 nm.

- Abe, K., Iwamoto, S., Yano, H., 2007. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8 (10), 3276-3278.
- Abe, K., Yano, H., 2009. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose*, 16 (6), 1017-1023.
- Abrantes, S., Amaral, M.E., Costa, A.P., Duarte, A.P., 2007. *Cynara cardunculus* L. alkaline pulps: alternative fibres for paper and paperboard production. *Bioresource Technology*, 98, 2873-2878.
- Aguir, C., Khalfaoui, M., Laribi, N., Mhenni M.F., 2009. Preparation and characterization of new succinic anhydride grafted *Posidonia* for the removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1579-1590.
- Aguir, C., Mhenni, M.F., 2006. Experimental study on carboxymethylation of cellulose extracted from *Posidonia oceanica*. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1808-1816.
- Aguir, C., Mhenni, M.F., 2007. Removal of basic blue 41 from aqueous solution by carboxymethylated *Posidonia oceanica*. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1215-1225.
- Aguir, C., Mhenni, M.F. Valorisation de la posidonie et de ses déchets : fabrication des produits et des dérivés cellulósiques, modification chimique directe, Brevet, N° SN0678, dépose le 9 mars 2006.
- Aitken, A. (1988):T. V. B., Quality index INFO Fish international: 3, (88):43.
- Alcaide, L.J., Parra, I.S., Baldovin, F., 1990. Characterization of Spanish agricultural residues with a view to obtaining cellulose pulp. *Tappi Journal*, 73 (5), 173-176.
- Alcoverro, T., Cerbian, E., Ballesteros, E., 2001a. The photosynthetic capacity of the seagrass *P. oceanica* : influence of nitrogen and light. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 261, 107-120.
- Alcoverro, T., Manzanera, M., Romero, J., 2001b. Annual metabolic carbon balance of the seagrass *P. oceanica*: the importance of carbohydrate reserves. *Marine Ecology Progress Series*, 211, 105-116.
- Alcoverro, T., Romero, J., Duarte, C.M., López, N.I., 1997. Spatial and temporal variations in nutrient limitation of seagrass *P. oceanica* growth in the NW Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*, 146, 155-161.
- Alemdar, A., Sain, M., 2008. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68,557-565.
- Alila, S., Besbes, I., Vilar, M.R., Mutjé, P., Boufi, S., 2013. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (NFC): a comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41, 250-259.
- Andresen M., Johansson L.S., Tanem B.S., Stenius P., 2006. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*. 13,665-677.

- Andresen M., Stenius M., 2007. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28, 837-844.
- Antunes, A., Amaral, E., Belgacem, M. N., 2000. *Cynara cardunculus* L.: Chemical composition and Soda-Anthraquinone cooking. *Industrial Crops and Products*, 12, 85-91.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., 2001. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals. *Langmuir*, 17 (21), 4493-4496.
- Atalla, R.H., VanderHart, D.L, 1984. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science* 223, 283-285.
- Atiken, Y., Cadel, F., Voillot, C., 1988. Constituants fibreux des pâtes, papiers et cartons. Pratique de l'analyse, EFPG(PAGORA)-CTP, 1ère édition.
- Baldissera-Nordio, C., Gallarati Scotti, G., Rigoni, M., Saibene, G., Toschi, A., 1968. Utilizzazione dei vegetali marini nell'alimentazione dei polli. *Terra Pugliese*, 17(12), 1-8.
- Baldissera-Nordio, C., Gallarati-Scotti, G.C., Rigoni, M., 1967. Valore nutritivo e possibilità di utilizzazione zootecnica di *Posidonia oceanica*. *Atti Convegno nazionale sulla Attività subacquee italiane*, 1, 21-28.
- Battista, O. A., Coppick, S., Howsmon, J. A., Morehead, F.F., Sisson, W. A., 1956. Level-off degree of polymerization. Relation to polyphase structure of cellulose fibers. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 333.
- Bay, D., 1984. A field study of the growth dynamics and productivity of *P. oceanica* (L.) Delile in Calvi Bay Corsica. *Aquatic Botany*, 20, 43-64.
- Belgacem, M.N., Gandini, A., 2008. Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources, *Elsevier*, ISBN : 978-0-08-045316-3.
- Belgacem, M.N., Zid, M., Nicolski, S.N., Obolenskaya, A.V., 1986. Study of the chemical composition of alpha from Tunisia. *Chim. Technol. Drev., Mej. Sbor. Trud.*, 8 , 111-114.
- Bendahou, A., Habibi, Y., Kaddami, H., 2009. Physico-Chemical Characterization of Palm from *Phoenix Dactylifera*-L, Preparation of Cellulose Whiskers and Natural Rubber-Based Nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3(1), 81-90.
- Bendahou, A., Kaddami, H., Dufresne, A., 2010. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal*, 46 (4), 609-620.
- Bhattacharya, D., Germinario, L.T., Winter, W.T., 2008. Isolation: preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 73, 371-377.
- Bilbao-Sainz, C., Bras, J., Williams, T., Senéchal, T., Orts, W., 2011. HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. *Carbohydrate Polymers*, 86,1549-1557.

- Boudouresque, C.F., Meinesz, A., 1982. Découverte de l'herbier de Posidonie, *Cahiers du Parc National de Port-Cros*, 4, 1-79.
- Bruce, D.M., Hobson, R.N., Farrent, J.W., Hepworth, D.G., 2005. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 1486-1493.
- Cannon, J.F.M., 1979. An experimental investigation of *Posidonia* balls. *Aquatic Botany*, 6(4), 407-410.
- Cannon, J.F.M., 1985. Seaballs and lakeballs-An old Mediterranean theme with a new Irish variation. *Watsonia*, 15, 177-181.
- Capiomont, A., Sandmeier, M., Caye, G., Meinesz, A., 1996. Enzyme polymorphism in *P. oceanica*, a seagrass endemic to the Mediterranean. *Aquatic Botany*, 54(4), 265-277.
- Caye, G., 1980. Sur la morphogenèse et le cycle végétatif de *P. oceanica* (L. Delile), Thèse, Université d'Aix-Marseille, France.
- Cazzuola, F., 1980. Le piante utili e nocive agli uomini e agli animali che crescono spontanee e coltivate in Italia, mastère (SBL0063657) Turin, Italie.
- Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M., 2005. Cellulose microfibrals: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung* 59, 102-107.
- Chia, C. H., Zakaria, S., Nguyen, K. L., Abdullah, M., 2008. Utilisation of unbleached kenaf fibres for the preparation of magnetic paper. *Industrial Crops and Products*, 28(3), 333-339.
- Cinelli, F., Fresi, E., Lorenzi, C., Mucedola, A., 1995. La *Posidonia oceanica*. Un contributo per la salvaguardia del principale ecosistema marino del Mediterraneo. *Rivista Marittima*, 1-271.
- Colombo, P.M., Rascio, N., Cinelli F., 1983. *P. oceanica* (L.) Delile: a structural study of the photosynthetic apparatus. *PSZNI Marine Ecology*, 4, 133-145.
- Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Torres, I.C., Mourad, J.C.V.P, 2004. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. *Industrial Crops and Products*, 19, 147-154.
- Cuenod, A., 1954. Flore analytique et synoptique de la Tunisie. *S.E.F.A.N publ., Tunis*, 1-267.
- Delumley, H., Pillard, B., Pillard, F., 1969. L'habitat et les activités de l'homme du Lazaret. Une cabanne acheuléenne de la grotte. *Paleo*, 335-349.
- Diez, I., Eronen, P., Osterberg, M., Linder, M. B., Ikkala, O., Ras, R. H. A., 2011. Functionalization of nanofibrillated cellulose with silver nanoclusters: fluorescence and antibacterial activity. *Macromolecular Bioscience*, 11(9), 1185-1191.
- Dinand et al. EP 0726356A1, 07.02.1996.

- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, M.R., 1996. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. *Cellulose*, 3, 183-188.
- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, R.M., 1999. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids*, 13 (3), 275-283.
- Djafari Petroudy, S.R., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemian, A., Resalati, H., 2014. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydrate Polymers*, 99, 311-318.
- Dong, X.M., Revol, J.F., Gray, D.G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5 (1), 19-32.
- Dufresne, A., Cavaille, J.Y., Vignon, M.R., 1997. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer and Science*, 64, 1185-1194.
- Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M.R., 2000. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer and Science*, 76, 2080-2092.
- Dufresne, A., Vignon, M. R., 1998. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31(8), 2693-2696.
- Dutt, D., Upadhyaya, J. S., Malik, R. S., Tyagi, C. H., 2005. Studies on the pulp and papermaking characteristics of some Indian non-woody fibrous raw materials. *Cellulose Chemistry and Technology*, 39(1-2), 115-128.
- Dutt, D., Upadhyaya, J. S., Tyagi, C. H., Kumar, A., Lal, M., 2008. Studies on *Ipomea carnea* and *Cannabis sativa* as an alternative pulp blend for softwood: an optimization of kraft delignification process. *Industrial Crops and Products*, 28, 128-136.
- Elazzouzi, S., 2006. Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Erkisen, O., Syverud, K., Gregersen, O., 2008. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. Nord. *Pulp and Paper Research Journal's*, 23, 299-304.
- Favier, V., Canova, G.R., Cavaille, J.Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C., 1995. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28: 6365 -6367.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter, Berlin - New York, 97.
- Fiserova, M., Gigac, J., Majtnerova, A., Szeiffova, G., 2006. Evaluation of annual plants (*Amaranthus caudatus* L., *Atriplex hortensis* L., *Helianthus tuberosus* L.) for pulp production. *Cellulose Chemistry and Technology*, 40 (6), 405-412.

- Font Quer, P., 1990. Plantas Medicinales. In, *El Dioscorides Renovado* (12th Edn. ed.), Editorial Labor, Barcelona, 1033.
- Freudenberg, K., 1968. The constitution and biosynthesis of lignin. In *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, K. Freudenberg and A.C. Neish, eds (New York: Springer-Verlag), pp. 47-74
- Gallarati-Scotti, G., 1968. Primi risultati di prove di alimentazione con farina di *Posidonia oceanica*. *Avicoltura*, 3, 85-93.
- Gardiner, E.S., Sarko, A., 1985. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structures of cellulose IVI and IVII. *Canadian Journal of Chemistry*, 63, 173-180.
- Gezquez, I., Dridi-Dhaouadi, S., Mhenni, F., 2009. Sorption of Yellow 59 on *Posidonia oceanica*, a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons. *Industrial Crops and Products*, 29 (1), 197-204.
- Gobert, S., 2002. Variations spatiales et temporelles de l'herbier à *P. oceanica* (L.) Delile. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université de Liège, Belgique.
- Gobert, S., Lejeune, P., Lepoint, G., Bouquegneau, J.M., 2005. C, N, P concentrations and requirements of flowering *P. oceanica* shoots. *Hydrobiologia*, 533, 253-259.
- Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L., Fleury, E., 2004. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*, 45, 1569-1575.
- Green, E.P., Short, F.T., 2003. World Atlas of Sea grasses: Present Status and Future Conservation, these, *the University of California Press*, 0-520-24047-2.
- Habibi, Y., Mahrouz, M., Vignon, M.R., 2009. Nanofibrillar cellulose from the peel of prickly pear fruits. *Food Chemistry*, 115, 423-429.
- Habibi, Y., Vignon, M.R., 2008. Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. *Cellulose*, 15, 177-185.
- Hartog, C.D., 1970. The sea-grasses of the world. North Holland publishing, Co, Amsterdam, Pays-Bas, 1-275.
- Hassan, M.L., Mathew, A.P., Hassan, E.A., El-Wakil, N.A., Oksman, K., 2012. Nanofibers from bagasse and rice straw process optimization and properties. *Wood Science and Technology*, 46, 193-205.
- Hedjazi, S., Kordsahia, O., Patt, R., Latibrai, A.J., Tschirner, U., 2008. Anthraquinone (AS/AQ) pulping of wheat straw and totally chlorine free (TCF) bleaching of pulps. *Industrial Crops and Products*, 62(2), 142-148.
- Henriksson M., Berglund L. A., Isaksson P., Lindström T. Nishino T., 2008. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules*, 9 (6), 1579-1585.

- Henriksson M., Henriksson G., Berglund L.A., Lindstrom T. 2007. An environmentally friendly method for enzyme assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43, 3434-3441.
- Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., Sandberg, K.R., 1983. Nanofibrillar cellulose: morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science*. 37, 797-813.
- Imai, T., Putaux, J.L., Sugiyama, J., 2003. Geometric phase analysis of lattice images from algal cellulose microfibrils. *Polymer*, 44, 1871-1879.
- Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3 (1), 71-85.
- Iwamoto, S., Abe, K., Yano, H., 2008. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules*, 9, 1022-1026.
- Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., Iwata, T., 2009. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10(9), 2571-2576.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., Nogi, M., 2005. Optically transparent composites reinforced with plant fibers-based nanofibers. *appl phys a-mater applied physics a-materials science & processing*, 81, 1109-1112.
- Janardhnan, S., Sain, M., 2006. Isolation of cellulose microfibrils-an enzymatic approach. *Bioresources*, 1, 176-188.
- Jang, J.H., Lee, S.H., Endo, T., Kim, N.H., 2013. Characteristics of microfibrillated cellulosic fibers and paper sheets from Korean white pine. *Wood Science and Technology*, 47, 925-937.
- Jeffries, R.M., Jones, D., Roberts, J.G., Selby, K., Simmens, S.C., Warwicker, J.O., 1969, Current ideas on the structure of cotton, *Cellulose Chemistry Technologies*, 3, 255-274.
- Jiménez, L., Lopez, F., 1990. Characterization of Spanish agricultural residues with a view to obtaining cellulose pulp. *Tappi Journal*, 73 (8), 173-176.
- Jiménez, L., Lopez, F., Martinez, C., 1993. Paper from sorghum stalks. *Holzforschung*, 47, 529-533.
- Jiménez, L., Rodriguez, A., Perez, A., Morál, A., Serrano, L., 2008. Alternative raw materials and pulping process using clean technologies. *Industrial Crops and Products*, 28 (1), 11-16.
- Johnson, R. K., Zink-Sharp, A., Renneckar, S. H., Glasser, W. G., 2008. A new bio-based nanocomposite: Fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropyl cellulose matrix. *Cellulose*, 16(2), 227-238.
- Khiari, R., 2010. Valorisation des déchets d'origine agricole et marine : application dans les domaines textiles, papetiers et des composites, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.

- Khiari, R., Marrakchi, Z., Belgacem, M.N., Mauret, E., Mhenni, M.F., 2011a. New lignocellulosic fibres-reinforced composite materials: a step forward in the valorisation of the *Posidonia oceanica* balls. *Composites Science and Technology*, 71, 187-1867.
- Khiari, R., Mauret, E., Belgacem, M.N., Mhenni, F., 2011b. Tunisian date palm rachis used as an alternative source of fibres for papermaking applications. *Bioresources*, 6, 265-281.
- Khristova, P., Kordsachia, O., Khider, T., 2005. Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan. *Bioresource Technology*, 96, 79-85.
- Khristova, P., Kordsachia, O., Patt, R., Karar, I., 2006. Comparative alkaline pulping of two bamboo species from Sudan. *Cellulose Chemistry and Technology*, 40 (5), 325-334.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 5438 - 5466.
- Kolpak, F.J., Blackwell, J., 1976. Determination of the Structure of Cellulose II. *Macromolecules*, 9, 273-278.
- Kuo, J., 1978. Morphology, Anatomy and histochemistry of Australian seagrasses of genus *Posidonia* König (Posidoniaceae).1. Leaf blade and leaf sheath of *Posidonia australis* Hook. *Aquatic Botany* 5, 171-190.
- Kuo, J., Cambridge, M.L., 1984. A taxonomic study of the *Posidonia ostenfeldii* complex (Posidoniaceae) with description of four new Australian sea grasses. *Aquatic Botany*, 20, 267-295.
- Lavoine N., Desloges I., Dufresne, A., Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90 735-764.
- Le Floch, E., 1983. Contribution à une étude ethnobotanique de la flore tunisienne, Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique publ. Tunis.
- Lepoint, G., Defawe, O., Gobert, S., Dauby, P., Bouquegneau, J.M., 2002a. Experimental evidence for N recycling in the leaves of the seagrass *P. oceanica*. *Journal of Sea Research*, 48, 173-179.
- Lepoint, G., Millet, G., Dauby, P., Gobert, S., Bouquegneau, J.M., 2002b, An annual nitrogen budget of the seagrass *P. oceanica* as determined by in situ uptake experiments, *Marine Ecology Progress Series*, 237, 87-96.
- Liu, A., Walther, A., Ikkala, O., Belova, L., Berglund, L. A., 2011. Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions. *Biomacromolecules*, 12(3), 633-641.

- Lorenzo, M., Moldes, D., Rodriguez Couto, S., Sanroman, A., 2002. Improving laccase production by employing different lignocellulosic wastes in submerged cultures of *Trametes versicolor*. *Bioresource and Technology*, 82 (2), 109-113.
- Malainine, M.E., Mahrouz, M., Dufresne, A., 2005. Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma. *Composites Science and Technology*, 65, 1520-1526.
- Manfred, J., 1993. Non-wood plant fibres, will there be a come-back in paper-making?*, *Industrial Crops and Products*, 2, 51-57.
- Mansouri, S., Khiari, R., Saadallah, S., Mhenni, F., 2012. Chemical composition and pulping of Tunisian vine stems wastes. *Industrial Crops and Products*, 36 (1), 22-27.
- Marbà, N., Hemminga, M.A., Mateo, M.A., Duarte, C.M., Mass, YEM Terrados, J., 2002. Carbon and nitrogen translocation between seagrass ramets. *Marine Ecology Progress Series*, 226, 287-300.
- Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Walter, N. M., 1959. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*, 184(4686), 632-633.
- Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Koch, M. J., 1961. Some hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. *Journal of Colloid and Interface Science*, 16, 327-344.
- Micheli, C., Paganin, P., Peirano, A., Caye, G., Meinesz, A., Bianchi, C.N., 2005. Genetic variability of *P. oceanica* (L.) Delile in relation to local factors and biogeographic patterns, *Aquatic Botany*, 82(3), 210-221.
- Mikkonen, K. S., Stevanic, J. S., Joly, C., Dole, P., Pirkkalainen, K., Serimaa, R., 2011. Composite films from spruce galactoglucomannans with microfibrillated spruce wood cellulose. *Cellulose*, 18, 713-726.
- Missoum, K., 2012. Fonctionnalisation et modification de surface de nanofibrilles de cellulose, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R., 2005. Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation. *Macromolecules*, 38, 1665-1671.
- Monties, B., 1980. Les polymères végétaux, edited by Bordas-Paris, Biochimie appliqué., Gauthier-Villars édition.
- Moran, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vazquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15, 149-159.
- Mukherjee, S. M., J. Sikorski., 1951. Micellar Structure of Native Cellulose. *Nature* 167(4255), 821-822.

- Nakagaito A.N., Yano H. 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied physics a-materials science & processing*, 78,547-552.
- Ncibi, M.C, Mahjoub, B., Seffen, M., 2006a. Studies on the biosorption of textile dyes from aqueous solutions using *Posidonia oceanica* leaf sheath fibres. *Adsorption Science & Technology*, 24 (6), 461-473.
- Ncibi, M.C., Altenor, S., Seffen, M., Brouers, F., Gaspard, S., 2008. Modelling single compound adsorption onto porous and non-porous sorbents using deformed Weibull exponential isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 145 (2), 196-292.
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., 2006b. Biosorption of Phenol onto *Posidonia oceanica* seagrass in batch systems: equilibrium and kinetic modelling. *Canadian Journal of chemical Engineering*, 84 (4), 495-500.
- Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, H., 2002. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose 1 beta from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of American Society*, 124 (31), 9074-9082.
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., Langan, P., 2003. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose 1(alpha), from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of American Society*, 14300-14306.
- Orts, T., Godbout, L., Marchessault, R.H., Revol, J.F., 1998. Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: a small angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 31, 5717-5727.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Lindström, T., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., Lindström T. 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8 (6), 1934-1941.
- Pasqualini, V., Pergent-Martini, C., Clabaut, P., Pergent, G., 1998. Mapping of *P. oceanica* using aerial photographs and side-scan sonar : Application of the island of Corsica (France). *Estuarine Coastal Shelf Science*, 47, 359-367.
- Pergent, G., Pergent-Martini, C., Boudouresque, C.F., 1995. Utilisation de l'herbier à *Posidonia oceanica* comme indicateur biologique de la qualité du milieu littoral en Méditerranée: état des connaissances, *Mésogée*, 54, 3-29.
- Phillips, R.C., Meñez, E.G., 1988. Sea grasses. Smithsonian Contributions to the Marine Sciences, *Smithsonian, Institution Press, Washington*, 34, 105.
- Piazzini, L., Acunto, S., Cinelli, F., 2000. Mapping of *P. oceanica* beds around Elba Island (western Mediterranean) with integration of direct and indirect methods. *Oceanologica Acta*, 23(3), 339-346.
- Pierre G., le précis de viticulture, 7^{ième} édition, 1993.

- Ping, L., Brosse, N., Sannigrahi, P., Ragauskas, A., 2011. Evaluation of grape stalks as a bioresource. *Industrial Crops and Products*, 33 (1), 200-204.
- Plackett, D., Anturi, H., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., Gallstedt, M., Lindstrom, T., 2010. Physical properties and morphology of films prepared from microfibrillated cellulose and microfibrillated cellulose in combination with amylopectin. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(6), 3601-3609.
- Pottier, J., 1929. Etude sur les possibilités d'utilisation des plantes marines tunisiennes pour la nourriture du bétail, *Annales de l'Institut Oceanographique*, 6 (3), 321-362.
- Rånby, B.G., 1951. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles, Discus. *Transactions of the Faraday Society*, 11, 158-164.
- Revol, J.F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R.H., Gray, D.G., 1992. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biology Macromolecules*, 14, 170-172.
- Revol, J.F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H., Maret, G., 1994. Chiralnematic suspensions of cellulose crystallites - phase separation and magnetic field orientation. *Liquid Crystals*, 16 (1), 127-134.
- Rezayati Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E., Blademo, Å., Naderi, A., Lindström, T., 2013. Production of microfibrillated cellulose from unbleached kraft pulp of kenaf and Scotch pine and its effect on the properties of hardwood kraft microfibrillated cellulose paper. *Cellulose* 20, 2559-2567.
- Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, O., Gregersen, O., 2010. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: Improvement of barrier properties for packaging applications. *Cellulose*, 18(1), 127-134.
- Rosli W., Leh, W.D., Zainuddin, C.P., Tanaka, Z., 2003. Optimisation of soda pulping variables for preparation of dissolving pulps from oil palm fibre. *Holzforschung*, 57(1), 106-113.
- Roumani, M., 2004. .Modification Chimique de Surface de Cristaux de Cellulose : Oxydation TEMPO et Couplage avec des amines. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Rowland, S. P.; Roberts, E. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1972, 10, 2447.
- Saidane, A., Dewaele, N., Van, Develde, R., 1979. Contribution a l'étude du compostage de plantes marines en vue de la préparation d'un amendement organique et d'un substrat horticole, *Bulletin de l'Institut National Scientifique et Technique d'Océanographie et de Pêche- Salammbô-*, 6(1-4), 133-150.
- Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.L., Vignon M., Isogai A. 2006a. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 7 (6), 1687-1691.

- Saito T., Okita Y., Nge T.T., Sugiyama J., Isogai A. 2006b. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers*, 65 (4), 435-440.
- Saito, T., Isogai, A., 2004. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, 5, 1983-1989.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A., 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7, 1687-1691.
- Sarko, A., Southwick, J., Hayashi, J., 1976. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 7. Crystal Structure of Cellulose III and Its Relationship to Other Cellulose Polymorphs. *Macromolecules*, 9, 857-863.
- Sassi, J.F., Chanzy, H., 1995. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*, 2, 111-127.
- Satage, C., 2002. Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, Thèse, Université de Limoges, France.
- Schott, S., 2000. Valorisation de la pâte de paille de blé, obtenue par le procédé d'explosion en phase vapeur, pour une application en papeterie, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Seri, F., De Gara, L., Caretto, S., Leo, L., Santamaria, P., 2004. Influence of an increased NaCl concentration on yield and quality of cherry tomato grown in *Posidonia oceanica* (L. Delile). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 1885-1890.
- Shatalov, A.A., Quilho, T., Pereira, H., 2001. *Arundo donax* L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. 1. Raw material characterization. *Tappi Journal*, 84(1), 96.
- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals. *BioResources*, 5 (2), 727-740.
- Siqueira, G., Tadokoro, S.K., Mathew, A.P., Oksman, K., 2010a. Carrot nanofibers and nanocomposites applications, presented at the 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites September 7-10, Gramado, Brazil.
- Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva Perez, D., Dufresne, A., 2011. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nano - particles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, 18, 57-65.
- Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva Perez, D., Dufresne, A., 2010. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, 17, 1147-1158.

- Siró, I., Plackett, D., 2008. Characterization of nanofibrillar cellulose (NFC) films made of different types of raw material. In: Nordic Polymer Days, 11-13 June, Stockholm, Sweden.
- Siro, I., Plackett, D., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., Lindstrom, T., 2011. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(5), 2652-2660.
- Sordina, J.B., 1951. Marine plants of Greece and their use in agriculture, *Prak Hells Hydrobiologie Institute*, 5, 73-124.
- Souquet, J.M., Labarbe, B., Le Guerneve, C., Cheynier, V., Moutounet, M., 2000. Phenolic composition of grape stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (4), 1076-1080.
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2011. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 18(4), 1097-1111.
- Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B.S., Stenius, P., 2008. Chemical surface modifications of nanofibrillar, *cellulose*. 15, 35-45.
- Subramanian, R., Knononov, A., Kang, T., Paltakari, J., Paulapura, H., 2008. Natural cellulosic fibrils. *Bioresources*, 3, 192-203.
- Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S., Berglund, L., 2009. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69(3-4), 500-506.
- Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Toledo, J., Toledo, P. G., 2011. A comparative study of eucalyptus and pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1033-1038.
- Syverud, K., Stenius, P., 2009. Strench and barrier properties of NFC films. *Cellulose*, 16, 75-85.
- Tackholm, V., Drar, M., 1954, Flora of Egypt. Vol. III. Angiospermae, part Monocotyledones: Liliaceae-Musaceae. *Bulletin Faculty Sciences, Egypt*, 3-30.
- Taipale, T, O., sterberg, M., Nykanen, A., Ruokolainen, J., Laine, J., 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17, 1005-1020
- Thiébaud De Bernaud, 1827. De la culture de la vigne, Manuel du vigneron. 3^{ième} édition, p 5.
- Tunde V., Mojca Š., Zeljko K., 2009. Extraction of phenolic compounds from elder berry and different grape marc varieties using organic solvents and/or supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering*, 90, 246-254.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983. Nanofibrillar cellulose a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 815-827.

- Vangeluwe, D., 2007. Effets de la transplantation sur la biométrie et sur la dynamique des nutriments, du carbone et de la chlorophylle de *Posidonia oceanica* (L.) Delile. Thèse, Faculté des Sciences, Université de Liège, Belgique.
- Wagberg L., Decher G., Norgren M., Lindstrom T., Ankerfors M., Axnas K. 2008. The Build-Up of Polyelectrolyte Multilayers of Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyelectrolytes. *Langmuir*, 24, 784 - 795.
- Wang.M., Olszewska, A., Walther, A., Malho, J.M,F., Schacher, H., Ruokolainen, J., Ankerfors, M., Laine, J., Berglund, L.A., Osterberg, M., Ikkala, O., 2011. *Biomacromolecules*, 12, 2074-2081.
- Warwicker, J.O., Jeffries, R., Colbran, R.L., Robinson, R.N., 1966, A Review of the Literature on the Effect of Caustic Soda and other Swelling agents on the Fine Structure of Cotton, *Shirley Institute Pamphlet*, 93.
- Weddel, 1877. Note sur les aegagropiles de mer. *Actes Congrès international botanistes-Amsterdam-*, 58-62.
- Wichmann (Borregaard Industries Limites) EP 2 196 579 A1, 09.12.2008.
- Winuprasith, T., Suphantharika, M., 2013. Microfibrillated cellulose from mangosteen (*Garcinia Mangostana* L.) rind Preparation characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer. *Food hydrocolloid*, 32, 383-394.
- Xhanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K., Stenius, P., 2010. Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants. *Cellulose*, 18(2), 257-270.
- Zhang, J., Song, H., Lin, L., Zhuang, J., Pang, C., Liu, S., 2012. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties. *Biomass Bioenergy*, 39, 78-83.
- Zhao, H.P., Feng, X.Q., Gao, H., 2007. Ultrasonic technique for extracting nanofibres from nature materials. *Applied Physics Letters*, 90, 073-112.
- Zimmermann, T., Pohler, E., Geiger, T., 2004. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 6(9), 754-761.
- Zuluaga, R., Putaux, J.L., Cruz, J., Vélez, J., Mondragon, I., Ganán, P., 2009. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76 (1), 51-59

Matériels et méthodes

Matériels et méthodes

I. Introduction	P65
II. Matériaux et réactifs utilisés	P65
II.1. Matériaux	P65
II.1.1. La posidonie (<i>Posidonia oceanica</i>)	P65
II.1.2. La tige de vigne	P66
II.2. Réactifs et solvants	P67
III. Préparation de divers matériaux cellulosiques à partir de la posidonie et la tige de vigne	P67
III.1. Les analyses chimiques	P67
III.1.1. Siccité	P67
III.1.2. Rendement	P68
III.1.3. Taux de cendre	P68
III.1.4. Taux de lignines	P68
III.1.5. Nombre de Kappa	P69
III.1.6. Taux de matières extractibles	P69
III.2. Holocellulose	P69
III.3. Cellulose	P70
III.4. Les nanocelluloses	P71
III.4.1. Les nanocristaux de cellulose	P71
III.4.1.1. Equipements utilisés pour la préparation des NCC	P71
III.4.1.2. Suspensions de nanocristaux de cellulose	P72
III.4.2. Les nanofibrilles de cellulose	P73
III.5. Préparations de film de nanocomposites	P76
IV. Techniques de caractérisations et appareillages	P77
IV.1. Etude de propriétés morphologiques	P78
IV.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)	P78
IV.1.2. Microscopie électronique de transmission (MET)	P79
IV.1.3. Nano-sizer	P79
IV.2. Etude de propriétés spectroscopiques	P79
IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	P79
IV.2.2. Analyse par calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	P80
IV.2.3. Analyse spectroscopique par infrarouge (FT-IR)	P81
IV.2.4. Analyse par thermogravimétrie (TGA)	P81
IV.2.5. La transmittance optique par spectrophotométrie UV- visible	P81
IV.3. Propriétés rhéologiques	P82
IV.4. Dosage conductimétrique – taux de fibrillation	P82
IV.4.1. Taux d'oxydation	P82
IV.4.2. Taux de fibrillation	P82
IV.5. Propriétés mécaniques	P83
IV.5.1. Analyses mécaniques dynamiques	P83
IV.5.2. Essai de traction simple	P86
Références	P87

I. Introduction

Ce chapitre se focalise sur une description détaillée de la procédure expérimentale structurée selon quatre parties principales :

- En premier lieu, la préparation de la posidonie (sous forme de feuilles ou de pelotes), ainsi que celle des tiges de vigne seront présentées. Les réactifs et les solvants utilisés tout au long de la partie expérimentale seront ensuite détaillés.
- En second lieu, la préparation de l'holocellulose et de la cellulose à partir de diverses qualités de matières premières (feuilles ou pelotes de la *Posidonia oceanica* et les tiges de vignes) sera exposée.
- Dans la troisième partie, l'élaboration des nanocristaux de cellulose et nanofibres de cellulose, à partir de différentes matières cellulosiques sera bien établie.
- Enfin, les différentes techniques des analyses permettant la caractérisation des matières cellulosiques ou/et les nanocellulose ou/et les nanocomposites préparées seront décrites.

II. Matériaux et réactifs utilisés

II.1. Matériaux

II.1.1. La posidonie (*Posidonia oceanica*)

La posidonie, sous forme de pelotes (Figure 1.a) et des feuilles (Figure 1.b), a été ramassée sur les rivages de la Falaise-Marina à Monastir (ville côtière située au centre de la Tunisie), dont les coordonnées satellites sont : 35,67°N | 10,75°E. La récolte a été effectuée en août 2012 (29°C et 65% d'humidité relative).

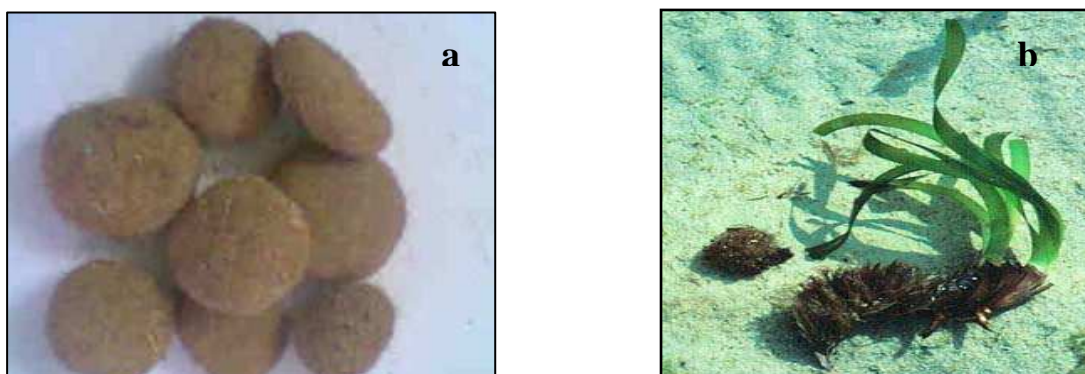


Figure 1. Pelotes (a) et feuilles (b) de *Posidonia oceanica* (Khiari, 2010).

Tout d'abord, cette matière a subi plusieurs opérations à savoir : effilochage, nettoyage et lavage à l'eau distillé afin d'en éliminer le sable et les autres impuretés solides. Les déchets de posidonie ont par la suite été séchés à l'air libre, c'est-à-dire à température ambiante et sous pression atmosphérique.

II.1.2. La tige de vigne

Les déchets de vigne (Figure 2.a) et la tige de vigne (Figure 2.b), ont été ramassés en fin août 2011 à Monastir (28°C et 45% d'humidité relative). Ces tiges présentent une longueur maximale de 1 m et un diamètre qui varie entre 1 et 5 cm. Avant l'utilisation de cette matière, les tiges ont été lavées et séchées à température ambiante et sous pression atmosphérique, avant d'être coupées en morceaux de 2 à 3 cm de longueur.

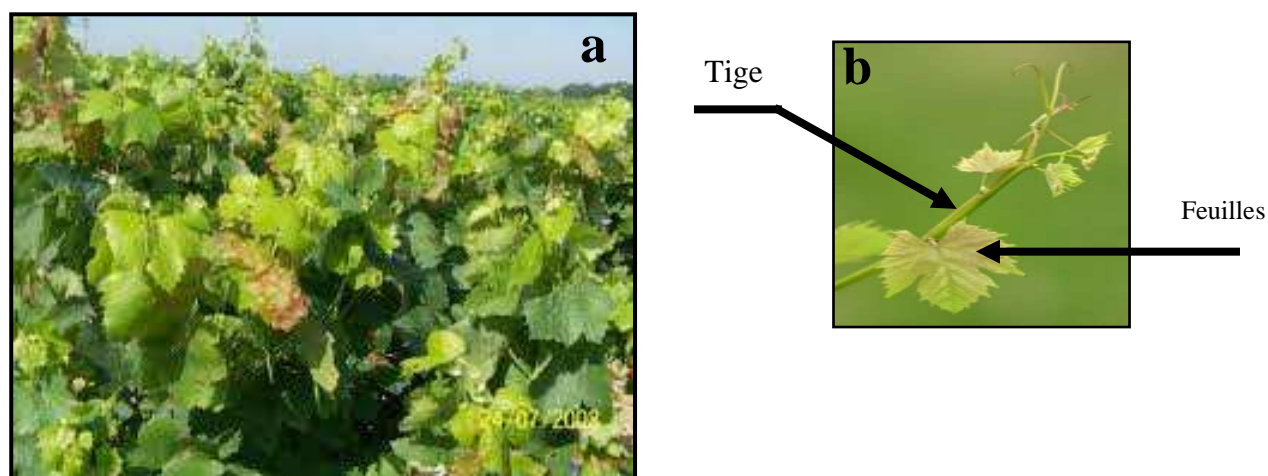


Figure 2. Plante de vigne (a) et la tige de vigne (b).

II.2. Réactifs et solvants

Le tableau 1 regroupe les différents produits en précisant leur numéro d'identification ou numéro CAS (*Chemical Abstract Service*), leur pureté et le fournisseur.

Tableau I. Réactifs et solvants utilisés.

Réactifs	Formule chimique	N° CAS	Pureté (%)	Fournisseur
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	7664-93-9	96	Fluka
Acide acétique	CH ₃ COOH	64-19-7	98	Fluka
Chlorite de sodium	NaClO ₂	7758-19-2	80	Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	40030	37	Chimie+
Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	99	Aldrich
Hydroxyde de potassium	KOH	1310-58-3	99	Fluka
Permanganate de potassium	K ₂ MnO ₄	10294-64-1	96	Aldrich
Bromure de potassium	KBr	7758-02-3	99	Aldrich
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	67-64-1	98	Chimie+
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	64-17-5	96	Chimie+
TEMPO	(CH ₂) ₃ (CMe ₂) ₂ NO [•]	2564-83-2	98	Aldrich
Toluène	C ₇ H ₈	108-88-3	99	Chimie+
Bromure de sodium	NaBr	7647-15-6	99	Aldrich
Hypochlorite de sodium	NaClO	7681-52-9	10 à 15	Aldrich
Anthraquinone	C ₁₄ H ₈ O ₂	84-65-1	97	Aldrich

III. Préparation de divers matériaux cellulosiques à partir de la posidonie et la tige de vigne

III.1. Les analyses chimiques

Les matières premières brutes ainsi celles isolées à partir d'elles (cellulose, holocellulose, fibres de cellulose, nano-cristaux de cellulose, nano-fibrilles de cellulose) ont été caractérisées en utilisant des analyses chimiques selon des méthodes standards. Dans ce qui suit, les procédures expérimentales pour chaque analyse sont décrites très succinctement.

III.1.1. Siccité

La fraction massique de la matière sèche contenue dans un échantillon est appelée la siccité.

Elle est déterminée par déshydratation d'un échantillon dans une étuve à 105°C, à pression atmosphérique et jusqu'à la stabilisation du poids de l'échantillon. A la sortie de l'étuve, le matériau est laissé dans un dessiccateur jusqu'à retour à la température ambiante avant d'être pesé. Le rapport de la masse finale à la masse initiale permet d'accéder à la siccité. Les mesures ont été réalisées par chaque matière première holocellulose, cellulose, NCC et NFC préparées à partir de la posidonie ou de la tige de vigne.

III.1.2. Rendement

Le pourcentage massique (le rendement d'holocellulose, de la cellulose et des nanocristaux de cellulose) a été déterminé. Etant donné que m_0 est la masse initiale du matériau et m_1 la masse de l'échantillon préparé, le pourcentage massique est défini de la façon suivante :

$$R(\%) = 100 * (\frac{m_1 - m_0}{m_0}) \quad \text{Équation 1}$$

Pour tous ces essais, les mesures ont été réalisées par chaque holocellulose, cellulose nanocristaux de celluloses et NFC préparées à partir de la posidonie ou de la tige de vigne.

III.1.3. Taux de cendre

Le Taux de cendres a été déterminé en utilisant la norme TAPPI (T211 om-07). L'analyse consiste à calciner une masse donnée (m_0) du matériau dans un four à 575 ± 25 °C, pendant 4h. Le pourcentage de cendres est calculé en rapportant la masse de l'échantillon après calcination à la masse initiale. Le taux de cendres a été réalisé pour chaque holocellulose, cellulose, nanocristaux de celluloses et NFC, isolées à partir de la posidonie ou de la tige de vigne.

III.1.4. Taux de lignines

Le taux de lignine a été évalué en utilisant la norme TAPPI (T222 om-06). Il s'agit de la détermination de la lignine de Klason appelée aussi taux de lignine insoluble. Pour ce test, une quantité de posidonie ou de tige de vigne (holocellulose ou cellulose) est soumise à l'action d'une solution d'acide sulfurique à 72% pendant 2h à 25°C. Le mélange obtenu est ensuite dilué à 3% et porté à ébullition sous reflux pendant 4h. Le résidu obtenu est lavé et séché à 50°C pendant 48h. Le taux de lignine de Klason est le rapport la masse de l'échantillon après traitement à la masse initiale. Pour tous ces essais, les mesures ont été réalisées par chaque

matière première, c'est-à-dire la holocellulose et la cellulose.

III.1.5. Nombre de Kappa

La norme TAPPI (T236 om-06) a été adoptée pour les différentes matières étudiées. Il s'agit de déterminer le volume en millilitres d'une solution de permanganate de potassium ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) consommée par 1 g du matériau à tester. Cette mesure se fait à la température ambiante (25°C). Ce test renseigne sur la quantité résiduelle de lignine. L'équation suivante met en évidence cette l'équation 2 :

$$\% \text{ Lignine de Klason} = 0.14 * \text{Nombre de Kappa} \quad \text{Équation 2}$$

Pour tous ces essais, les mesures ont été réalisées par chaque holocellulose et cellulose.

III.1.6. Taux de matières extractibles

Pour déterminer les taux de matières extractibles avant la préparation de la cellulose ainsi que l'holocellulose, la méthode TAPPI (T204 cm-07) a été utilisée. Une extraction au soxhlet est effectuée en utilisant un système de mélange de solvants organiques : éthanol / toluène dans des proportions volumique de $2/3 - 1/3$. L'extraction est maintenue pendant 6 heures. Le mélange de solvants est récupéré et évaporé. Le taux de matières extractibles correspond au rapport de la masse de résidu récupéré après évaporation à la masse de l'échantillon de départ. Les matériaux extraits après séchage ont été servis pour préparer d'holocellulose et de la cellulose. Pour tous ces essais, les mesures ont été réalisées par chaque matière première préparée à partir de la posidonie ou de la tige de vigne.

III.2. Holocellulose

La méthode de Wise et al. (1946) a été adoptée pour préparer l'holocellulose à partir de la tige de vigne et de la posidonie (feuille ou pelote). Concrètement, une quantité donnée de matériau à tester, préalablement extraite, est plongée dans 160 mL d'eau dans laquelle on introduit 1,5 g de chlorite de sodium et 0,5 mL d'acide acétique glacial. Le mélange est porté à ébullition (sous reflux) et maintenu sous agitation mécanique pendant 1h. Le même protocole est répété (en termes d'ajout des mêmes quantités de chlorite de sodium, d'acide acétique glacial et le temps de reflux pendant 1h) plusieurs fois jusqu'à ce que le résidu obtenu celle de la tige de vigne ou de la posidonie observé est parfaitement blanc. Le taux d'holocellulose est le rapport

de la masse du résidu sec obtenu divisée par la masse initiale de matériau étudié. Plusieurs essais ont été réalisés pour chaque matière première testée.

III.3. Cellulose

La cellulose est obtenue en effectuant deux opérations à savoir : (i) la délignification et le blanchiment de la suspension fibreuse et (ii) l'élimination des hémicellulose de la suspension fibreuse. Dans notre cas, l'opération de délignification consiste à extraire les fibres cellulosiques en adoptant un procédé chimique : il s'agit de la soude en présence d'une petite quantité d'anthraquinone. Ce procédé est couramment utilisé pour produire des pâtes à partir de plantes annuelles (Antunes et al., 2000 ; Blain, 1993 ; Nezamoleslami et al., 1998 ; Khiari et al., 2010, 2011; Mansouri et al., 2012). L'opération de délignification de la tige de vigne et de la posidonie (feuille et pelote) a été réalisée selon la procédure décrite par Khristova et al. (2005) et Khiari et al. (2010, 2011). Un échantillon d'environ 60 g de matière première, préalablement extraite, a été traité dans les conditions suivantes :

- La charge totale en alcali de 20 % en masse exprimée en hydroxyde de sodium,
- La quantité d'anthraquinone de 0,1 % en masse,
- La durée de la cuisson (120 min) à compter de la stabilisation en température (sachant qu'il faut compter une heure de chauffage pour que la température atteigne la valeur de consigne et reste constante).
- Le rapport solide/liquide a été fixé à 10,
- La température de cuisson a été fixée à 160 °C.

Toutes les expériences de délignification ont été menées dans un réacteur d'un litre sous agitation mécanique. Les quantités de soude et d'anthraquinone sont exprimées par rapport à la matière première solide. Afin de compléter l'opération d'extraction de la fibre de la cellulose, un traitement de blanchiment a été réalisé. Une masse de la pâte délignifiée, préalablement traitée par la soude, est imprégnée dans un volume en proportion eau/javel à 35°C sous agitation pendant 120 min. Ensuite, la suspension fibreuse obtenue a été abondamment lavée et séchée. Enfin, une dernière étape qui consiste à éliminer d'hémicellulose est réalisée. Cette étape a pour but d'obtenir des fibres de la cellulose de haute pureté (Bendahou, 2009 ; Siqueira, 2010). Les fibres obtenues après blanchiment sont mélangées dans un volume de solution d'hydroxyde de sodium (350 mL à 4%). La réaction est effectuée sous hotte, en plongeant l'ensemble dans un bain d'eau thermo-régulé à 80°C et agité mécaniquement à vitesse constante. Après deux heures, la suspension est filtrée et lavée à

l'eau distillée, jusqu'à l'obtention d'un pH neutre ou égal à celui de l'eau distillée. Ce traitement doit être répété 2 fois. Les fibres traitées sont stockées par la suite dans le congélateur. Plusieurs essais ont été réalisés pour chaque matière première.

III.4. Les nanocelluloses

III.4.1. Les nanocristaux de cellulose

III.4.1.1. Equipements utilisés pour la préparation des NCC

Les nanocristaux de cellulose ont été préparés selon un protocole semblable à celui décrit par Bendhaou (2009) et Siqueira (2010). Un traitement d'hydrolyse à l'acide sulfurique est réalisé en premier lieu suivi de plusieurs étapes de purification. La réaction induit le greffage de groupements SO_3^- à la surface des NCC préparées. La présence de ces sites exercent des forces de répulsion électrostatique permettant leur dispersion dans l'eau. Plusieurs appareils ont été utilisés (Figure 3), nous décidons de présenter brièvement les différentes étapes permettant la préparation de la suspension des nanocristaux afin de mieux comprendre l'étape de la préparation. On trouve principalement :

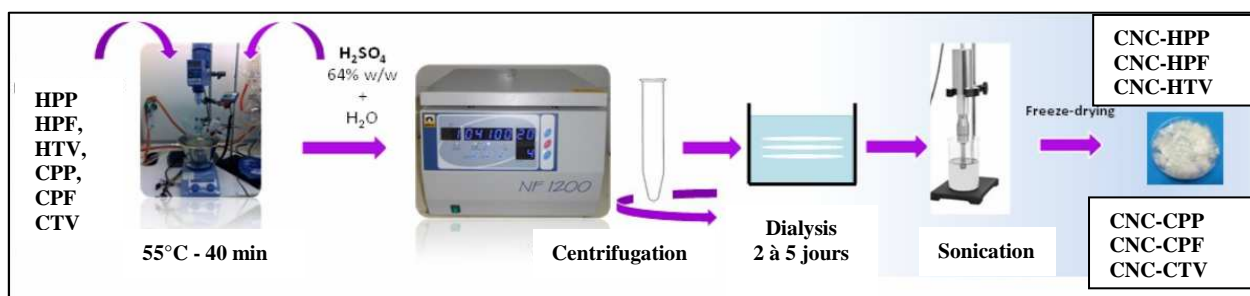


Figure 3. Les étapes permettant la préparation de la suspension nanocristaux de cellulose

(Source: Cycle of four seminars on Ecoconception in Rouen, France, October 2013- seminar 2, E. Fortunati, D. Puglia, F. Luzi, C. Santulli, JM Kenny, L. Torre).

- **Centrifugeuse :** Après l'étape d'hydrolyse, les suspensions des nanocristaux de cellulose obtenues sont centrifugées à l'aide d'une centrifugeuse « 6K15 de Sigma, Laboratory centrifugation ». La centrifugation est réalisée à température ambiante pendant 45 min à $10000 \text{ tr.min}^{-1}$.
- **Sonde à ultrasons :** Afin de préparer des suspensions homogènes de nanocristaux, un sonicateur de type « Sonicator Ultrasonic Liquid Processor XL2020 de Misonix » a été utilisé. En effet, pendant environ deux minutes la suspension est soumise sous agitation avec une sonde (de diamètre de 13 mm) fournissant une puissance de 550 W

travaillant à une fréquence de 20 Hz.

- **Homogénéisateur mécanique :** L'objectif de cette étape est d'homogénéiser au maximum la suspension des nano-cristaux de celluloses préparées en utilisant l'Ultra-Turrax T25 (IKEA-Labortechnik). En effet, la suspension nanocristaux de celluloses est aspirée en direction axiale dans une tête dispersante et ensuite expulsée en direction radiale dans les rainures de l'agencement rotor/stator. Les particules ont été soumises à des contraintes de cisaillement. l'Ultra-Turrax comporte une tige de diamètre de stator 18 mm qui peut être utilisée avec une vitesse de rotation pouvant monter jusqu'à 24000 tr/min. La concentration en nanocristaux de cellulose était de 1 % et le volume de suspension se situait autour de 800 ml. La dispersion est effectuée pendant 5 minutes.

III.4.1.2. Suspensions de nanocristaux de cellulose

La préparation des nanocristaux de celluloses issues comprend plusieurs étapes, comme décrit précédemment (Figure 4). En effet, les fibres obtenues à partir de la matière cellulosiques (cellulose ou holocellulose) issues de trois matériaux de départ ont été mélangées dans un volume d'acide sulfurique de concentration connue (65%).

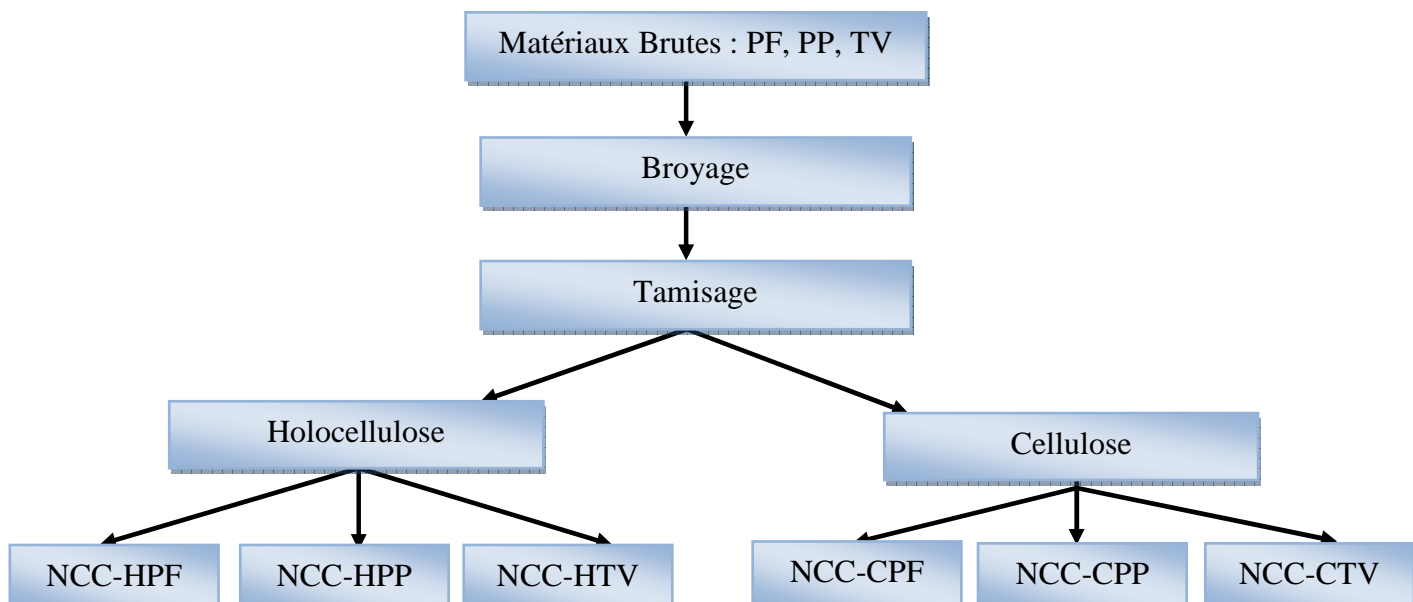


Figure 4. Les diverses qualités des suspensions de nanocristaux de cellulose.

La méthode décrite par Bendhaou (2009) et Siqueira (2010) a été adoptée pour préparer des nanocristaux de différentes plantes étudiées. Comme l'illustré dans la figure 4, l'hydrolyse

des fibres celluliques est effectuée sous hotte, en utilisant un bécher placé dans un bain d'eau thermiquement isolé et maintenu à 45°C, sous agitation mécanique et à vitesse constante. Après une durée déterminée d'hydrolyse (d'environ 45 min dans le cas où le matériau de départ est issu d'holocellulose et 25 min dans le cas de celui issu de la cellulose), la suspension est lavée à l'eau distillée par centrifugations successives (environ 4 fois), jusqu'à l'obtention d'un pH neutre ou égale à celui de l'eau distillée. Les centrifugations sont ensuite effectuées. Diverses qualités des suspensions de nanocristaux de cellulose ont alors été obtenues et mises dans des tubes de dialyse pour plusieurs jours afin d'éliminer les sels. Après cette opération, la conductivité et le pH sont comparables à ceux de l'eau distillée. Enfin, les suspensions obtenues sont stockées dans un réfrigérateur. Trois préparations ont été réalisées par chaque matière première

III.4.2. Les nanofibrilles de cellulose

Diverses qualités de NFC issues de la posidonie (feuille et pelote) et de la tige de vigne ont été préparées. La figure 5 illustre les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'une suspension de NFC.

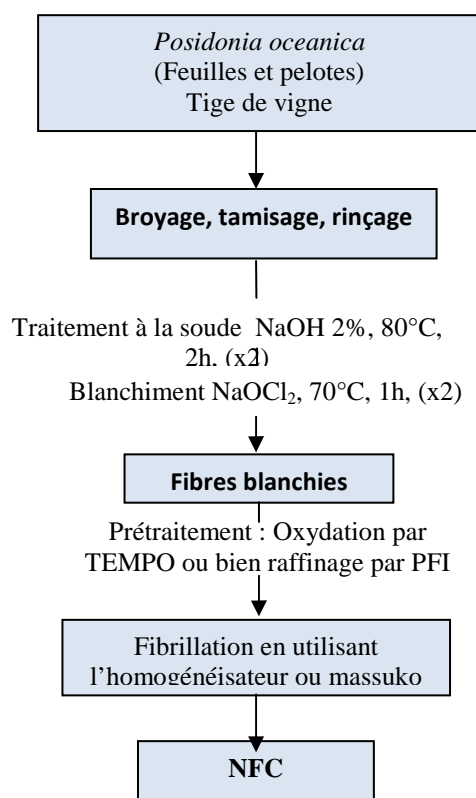


Figure 5. Les diverses qualités des suspensions de NFC de cellulose.

Le tableau II regroupe les différentes méthodes de préparation des NFC à partir de la posidonie (feuille et pelote) et de la tige de vigne.

Tableau II. Quelques méthodes de préparation des NFC.

Méthode	Matière première	Procédure	Nomenclature
Traitements chimiques	HTV HPF HPP	Oxydation au TEMPO suivie d'un traitement mécanique : X passes à travers un Masuko «grinder»	NFC-oxy-H-HTV NFC-oxy-H-HPF NFC-oxy-H-HPP
		Oxydation au TEMPO suivie d'un traitement mécanique à travers X passes à dans un homogénéisateur à haute pression	NFC-oxy-M-HTV NFC-oxy-M-HPF NFC-oxy-M-HPP
Traitement mécanique	HTV HPF HPP	Raffinage et broyage dans un moulin PFI et X passes à travers Masuko «grinder»	NFC-PFI-M-HTV NFC-PFI-M-HPF NFC-PFI-M-HPP

Au cours de cette thèse, les NFCs ont été produites par un traitement mécanique à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression ou en utilisant un broyeur de type « Masuko grinder». Ce traitement mécanique consiste aux fibres et à libérer les nanofibrilles. Un prétraitement d'oxydation avec le TEMPO ou le raffinage dans un moulin PFI a été effectué. Nous enchaînons dans ce qui suit par la présentation les équipements utilisés pour la préparation des nanofibrilles de cellulose. En effet, une fois la suspension fibreuse issues de trois matériaux étudiés (holocellulose), trois étapes doivent être accomplies afin d'obtenir des nanofibrilles de cellulose. Ces étapes sont décrites ci-dessous.

- La désintégration de la suspension fibreuse : Elle a pour but d'individualiser les fibres, en suivant la norme ISO 5263-1. Cette méthode consiste à disperser 30 g de pâte dans deux litres d'eau sous agitation pendant 3000 tours (appareillage LHOMARGY). Dans le cas où la suspension fibreuse doit être raffinée, elle est ensuite concentrée jusqu'à 10 % en masse.
- Le raffinage : Un appareillage PFI est utilisé car il nécessite une quantité faible de matière fibreuse sèche (30 g dans 300 ml) et permet un raffinage de la pâte assez homogène et reproductible pour un nombre de tours fixe (norme ISO 5264-2). Dans notre cas le nombre de tour a été fixé à 15000 rpm.
- Un traitement mécanique de la suspension fibreuse raffinée a été réalisé en utilisant un homogénéisateur à haute pression (Figure 5.a) ou à l'aide d'un broyeur «Masuko grinder» (Figure 5.b). La réduction de la taille des fibres en nanofibrilles de la cellulose dépend

énormément du nombre de passe « X » qui est conditionné principalement par la composition chimique de la matière première.

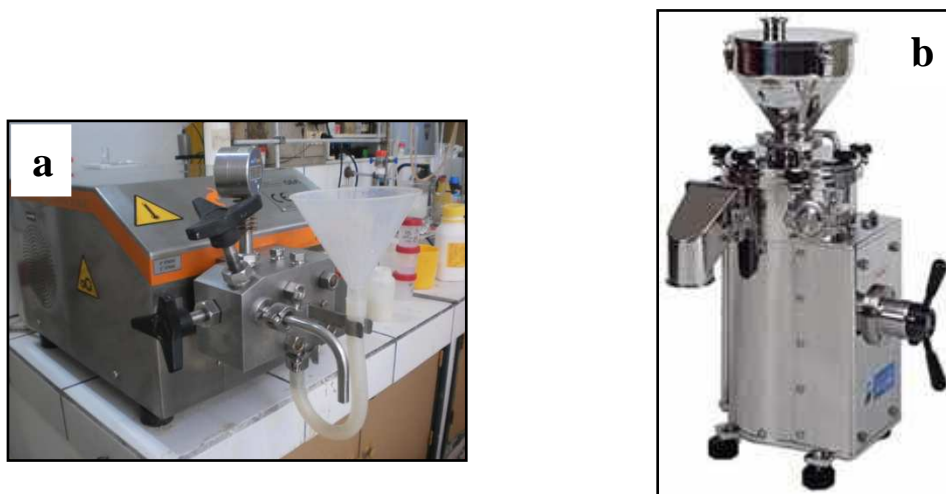


Figure 5. Schéma d'un homogénéisateur à haute pression (a) et d'un broyeur «Masuko grinder» (b).

Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, la fibrillation de la cellulose en utilisant un traitement mécanique consomme une quantité d'énergie énorme et provoque entre autre du colmatage au niveau de l'homogénéisateur. Pour remédier à ce phénomène et économiser de l'énergie, il est nécessaire de procéder à une activation préalable par traitement chimique par ou/et par un traitement enzymatique, des fibres de cellulose. Dans notre cas, nous avons utilisé un traitement d'oxydation des fibres par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy) qui remplace l'étape du raffinage PFI.

Au cours de la réaction d'oxydation des fibres, nous avons utilisé le système TEMPO/NaBr/NaClO qui a permis de convertir, sélectivement, les alcools primaires situés sur les carbones C6 des cycles de glucose en acides carboxyliques. En effet, dans ce système, les quantités catalytiques de TEMPO et de NaBr sont dissoutes dans une dispersion de polysaccharides à pH 10-11, et la réaction d'oxydation est déclenchée par addition d'une solution de NaClO agissant comme oxydant primaire (Figure 6).

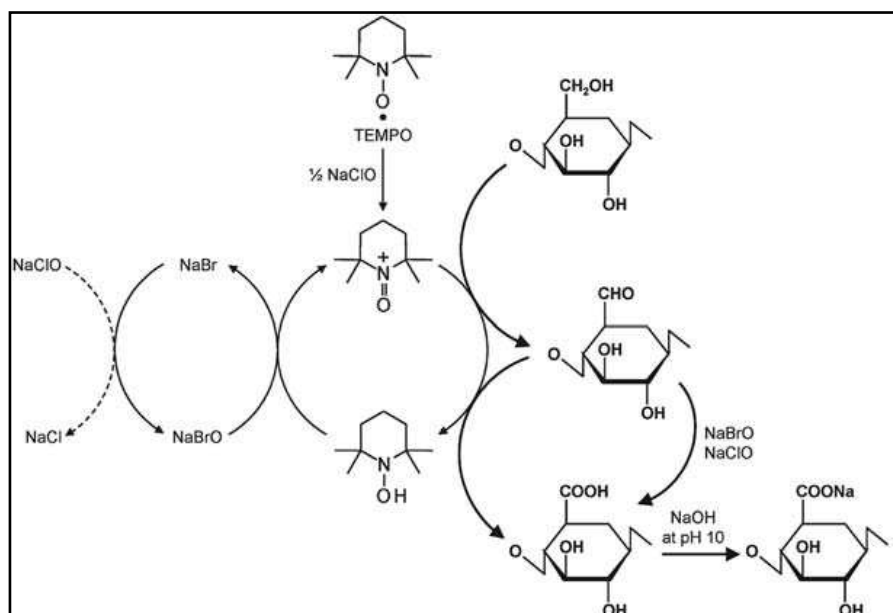


Figure 6. Oxydation sélective des OH primaires en C6 des cycles de glucose de la cellulose en acides carboxyliques (d'après Da Silva et al., 2003).

La réaction consiste en dispersant un échantillon d'hollocellulose (2 g; 2,136 mmol) dans 200 ml d'eau distillée. Le bromure de sodium (0,636 g ; 1,9 mmol) et le radical TEMPO (32 mg ; 0,065 mmol) sont ajoutés après stabilisation de la température (4 °C) et à pH égale à 10. La quantité désirée d'hypochlorite de sodium a été introduite goutte à goutte de façon à maintenir toujours le pH à 10. Une étude d'optimisation du volume ajouté d'hypochlorite de sodium a été établie afin d'observer l'effet d'oxydation de la fibre et le comportement rhéologique des NFC préparées dans ces conditions. Le pH est contrôlé par l'addition de d'une solution de soude 1 mol.L⁻¹. Lorsque le pH est stabilisé, on peut considérer que la réaction est terminée. Du méthanol pur a été ensuite ajouté pour arrêter la réaction et afin de consommer l'excès d'hypochlorite de sodium qui n'a pas réagi. Le milieu réactionnel est neutralisé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration de 1 mol.L⁻¹. Le mélange réactionnel est centrifugé et les NFC sont récupérés.

III.5. Préparations de film de nanocomposites

Des suspensions des NCC ou NFC ont été mélangés avec une matrice à base de latex de poly(styrène-co-acrylate de butyle), ayant un tg vers le 35°C, en diverses quantités pour préparer des films composites contenant de taux de charges différentes à

savoir :0/1/2,5 /5/7,5/10/15 % (en poids/poids par rapport à la matrice). La figure suivante résume les différentes étapes pour produire des films de nanocomposites :

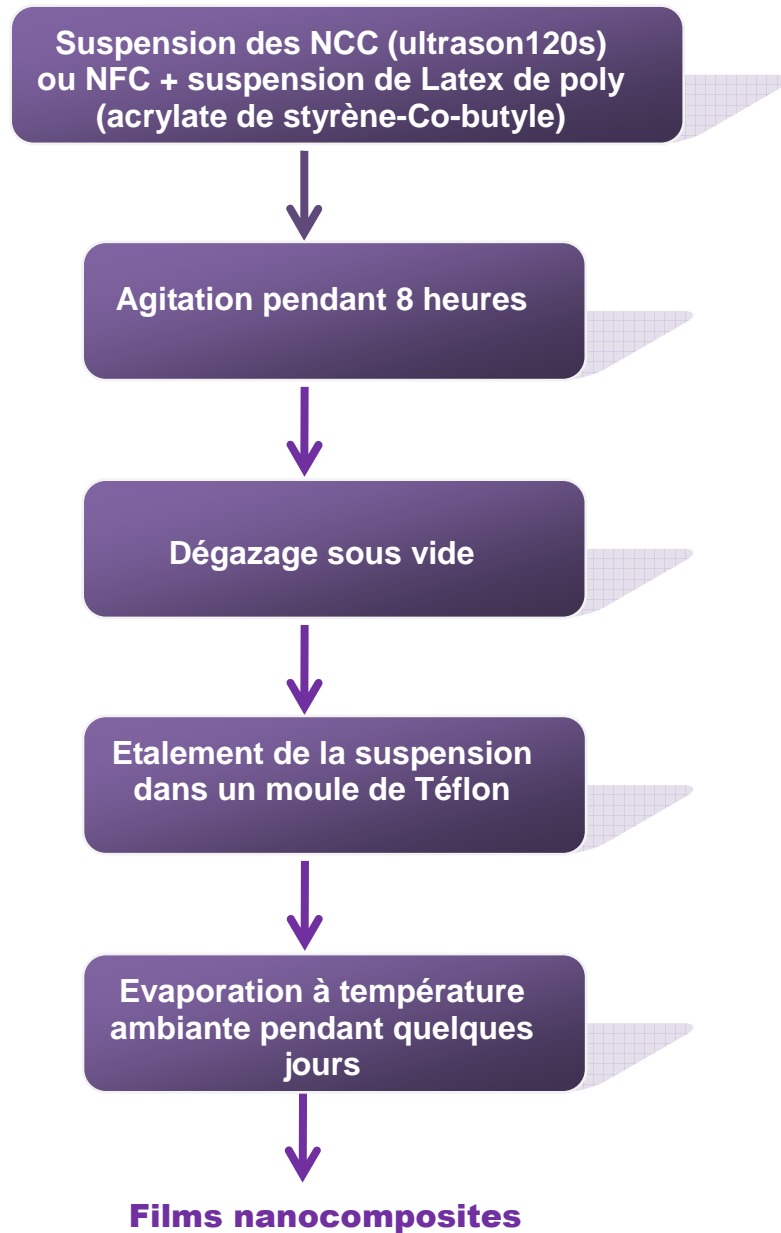


Figure 7. Les étapes de préparation de nanocomposites.

IV. Techniques de caractérisations et appareillages

Les différents supports cellulosesiques préparés à savoir, les matériaux bruts, les fibres issues de la tige de vigne, la posidonie pelote et feuilles ont été caractérisés par différentes techniques morphologiques, thermiques, spectroscopiques et chimiques. La description de ces différentes méthodes est exposée dans ce qui suit.

IV.1. Etude de propriétés morphologiques

IV.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)

La microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions comprises entre 5 et 30 kV. Ces électrons vont interagir avec la surface de l'échantillon. Les deux principaux types d'électrons réémis par la surface sont :

- les électrons rétrodiffusés renvoyés par l'échantillon après des chocs élastiques avec la cible. Leur énergie est à peu près égale à celle des électrons incidents.
- les électrons secondaires, émis après des interactions de la cible avec des électrons incidents ou rétrodiffusés. Ils sont de faible énergie (typiquement de l'ordre de 5 à 50 eV). Le signal émis en chaque point de la surface de l'objet est capté et amplifié par différents types de détecteurs. Le balayage du faisceau est synchronisé avec celui d'un écran vidéo, permettant la formation d'une image composite modulée par l'intensité du signal détecté. Les images contiennent des informations sur la topographie de la surface ainsi que ses variations de composition.

Les observations des matériaux préparées ont été réalisés à l'aide d'un microscope ESEM Quanta 200 (FEI) équipé d'une platine Peltier motorisée (-5 °C à + 55 °C), d'une caméra infrarouge, d'un micro-injecteur et d'un micro-manipulateur. Une tension d'accélération de 10 kV a été utilisée de façon à éviter la dégradation de l'échantillon pouvant résulter d'une vitesse d'impact trop grande des électrons incidents sur l'objet. Les échantillons secs et non conducteurs ont été préalablement recouverts d'une fine couche (de l'ordre de 6 nm) composée d'un mélange or/palladium avant l'analyse. Différentes images ont été enregistrées. Les observations ont été réalisées pour chaque matériau brut, fibres issues de plantes étudiées et certains nanocelluloses préparés.

IV.1.2. Microscopie électronique de transmission (MET)

Ces essais ont été réalisés au laboratoire CERMAV-Grenoble (CEntre de RRecherches sur les MAcromolécules Végétales). Une goutte de suspension diluée de la suspension fibreuse a été déposée sur une grille de microscope en cuivre recouverte d'une couche de carbone amorphe à trous. Une fois que toute la phase liquide (eau ou éthanol) est évaporée, la grille est observée à température ambiante avec un microscope électronique à transmission JEOL 200CX pour les observations à faible grossissement, et un JEOL 2010FEG pour les observations à haute résolution. Le principe de la microscopie électronique en transmission consiste à observer à fort grossissement des spécimens minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) et transparents aux électrons. Un faisceau d'électrons fortement accélérés traverse l'échantillon. Les lentilles électromagnétiques du microscope contrôlent la trajectoire des électrons afin de former une image très agrandie des objets sur un écran. Les images montrent le volume projeté de l'objet. Le contraste des échantillons a été augmenté par coloration négative. Il s'agit d'une technique simple et rapide à mettre en œuvre. On utilise un colorant liquide à base d'atomes lourds (acétate d'uranyle) résistant aux électrons, et donc permettant une observation à de forts grossissements. Différentes images ont été enregistrées. Les observations ont été réalisées pour chaque NCC et NFC préparés.

IV.1.3. Nano-sizer

La distribution en taille de la suspension des nanocristaux de celluloses obtenues à partir de la tige de vigne ou de la posidonie est déterminée en utilisant un «Nano-sizer», fonctionnant sous le principe de diffusion de la lumière. Les observations ont été réalisées par chaque nanocristaux de celluloses préparées et 5 mesures ont été enregistrées par chaque test.

IV.2. Etude de propriétés spectroscopiques

IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but d'étudier la cristallinité des différents produits préparés, la diffractométrie des rayons X a été utilisée. En effet dans un cristal, les arrangements des atomes (ou chaînes macromoléculaires dans le cas des polymères) sont périodiques et forment des familles de plans parallèles appelés plans réticulaires. Ces plans sont aussi caractérisés par une distance réticulaire entre plans d'une même famille. Les analyses ont été réalisées au laboratoire CMTc (Consortium des Moyens Techniques Commun) en utilisant la diffractométrie des rayons X. Les tests ont été réalisés sous vide à l'aide d'un générateur de rayons X Philips

X'Pert, avec une tension 40 kV et une intensité de 40 mA. L'intensité diffractée du rayonnement de CuK α (longueur d'onde de 0,1542 nm) a été enregistrée entre $2\theta = 5^\circ$ et 50° . Les mesures ont été réalisées pour chaque matériaux lignocellulosiques (matériaux bruts) et/ou cellulose préparées (holocellulose, cellulose, NCC et NFC) à partir de la posidonie ou de la tige de vigne.

Pour calculer l'indice de cristallinité de la cellulose par DRX, l'approche de Segal a été utilisée et qui donne le rapport entre les hauteurs des pics ($I_{002} - I_{AM}$) et l'intensité totale I_{002}

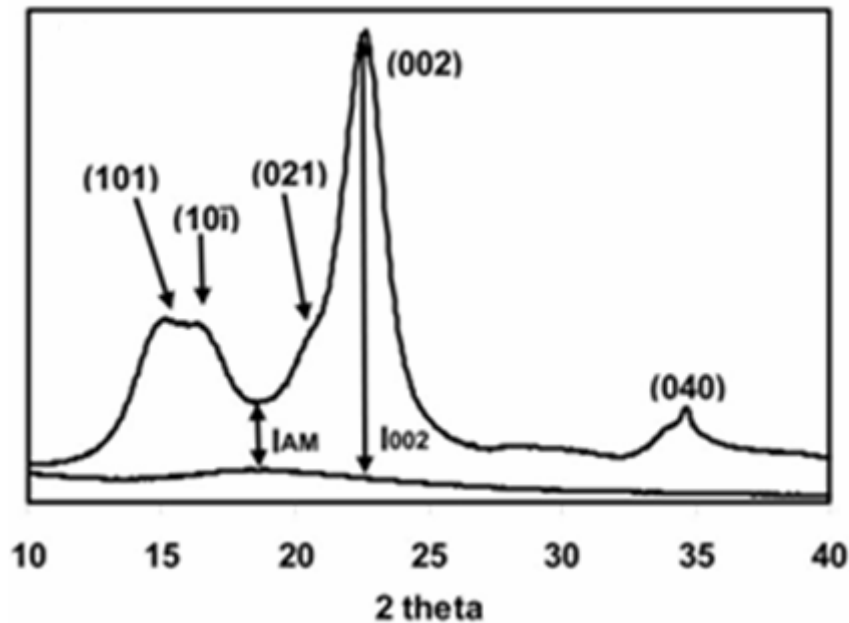


Figure 8. Détermination de l'indice de cristallinité de la cellulose par DRX en utilisant la méthode Segal.

Le taux de cristallinité est donné par l'équation empirique 3 :

$$C_I(\%) = 100 * \left(\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) \quad \text{Équation 3}$$

Avec : I_{am} est l'intensité relative à la phase amorphe et I_{002} est au maximum du pic relatif au plan (002).

IV.2.2. Analyse par calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une technique qui permet d'étudier le comportement d'un échantillon lorsqu'ils sont chauffés. Les nanocomposites préparés ont été analysés à l'aide d'un appareil DSC Q100 (TA Instruments, New Castle). 10 mg d'échantillon ont été introduits dans des capsules hermétiques en aluminium, placées dans la cellule de la DSC. L'échantillon a ensuite été chauffé de -90 à 350°C, avec une rampe de 10°C.min⁻¹ sous atmosphère d'azote. Le test est répété au moins deux fois.

IV.2.3. Analyse spectroscopique par infrarouge (FT-IR)

L'infrarouge est une technique d'une grande simplicité et facile à mettre en œuvre qui nécessite une quantité très faible de matériau. Divers spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Paragon 100. La résolution spectrale était de 4 cm⁻¹ et la gamme de balayage était entre 600 et 4000 cm⁻¹. Les échantillons ont été broyés en présence de KBr anhydre et les pastilles obtenues, contenant 1 % en masse de produit, ont ensuite été analysées. Les mesures ont été réalisées pour chaque matière première, mais aussi pour la holocellulose, la cellulose, les NCC et les NFC, isolées à partir de la posidonie ou de la tige de vigne.

IV.2.4. Analyse par thermogravimétrie (TGA)

Différentes analyses thermogravimétrie ont été réalisées. Cette technique permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des transitions thermiques lorsque le matériau, fond, cristallise, se décompose, se déshydrate, s'oxyde... Les thermo-grammes ont été obtenus en testant les échantillons sous un courant d'azote et sous atmosphère oxydante (sous oxygène). L'appareil utilisé est un Perkin Elmer STA 6000. Environ 10 mg d'échantillon ont été testés.

IV.2.5. La transmittance optique par spectrophotométrie UV-visible :

Les propriétés optiques de NFC préparées ont été étudiées en utilisant un spectrophotomètre UV de type Cecil, CE1010UV. Les suspensions de NFC ont été introduites dans une cuvette en quartz et la mesure de la transmittance a été effectuée entre 400 et 800 nm. La mesure a été répétée au moins en double et la différence entre les différentes valeurs obtenues a été d'une erreur expérimentale de l'ordre 5%.

IV.3. Propriétés rhéologiques

La caractérisation des propriétés rhéologiques de nos suspensions de nanocelluloses préparées à partir de la tige de vigne et de la posidonie (feuilles ou pelotes) a été réalisée suivant deux types de sollicitations :

- 1- Balayages en déformation: Au cours de ce test, la suspension de nanocellulose est soumise à un échelon de déformations à fréquence et à température constantes. Cette mesure permet de s'assurer que les valeurs de déformation, qui seront appliquées pour les essais suivants, restent dans le domaine des petites déformations et que l'échantillon est sollicité dans sa partie linéaire.
- 2- Balayage en fréquence: dans ce test, la suspension de nanocellulose est soumise à un échelon de fréquences à déformation et température constantes. Le domaine accessible est de 10^{-2} à 100 rad/s.

IV.4. Dosage conductimétrique – taux de fibrillation

IV.4.1. Taux d'oxydation

La conductimétrie permet de déterminer le degré d'oxydation des échantillons de NFC préparées. On a utilisé un conductimètre de type CDM 210 et une électrode de type CDM 614T. La cellulose oxydée a été mise en suspension dans 15 mL d'acide chlorhydrique ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Après 30 min d'agitation, la suspension a été dosée avec une solution d'hydroxyde de sodium ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Les courbes de titration ont montré la présence d'un acide fort (V_a correspondant à l'excès de HCl et V_b est associée à la teneur en groupes carboxyle). L'équation suivante (4) remonte au calcul de degré d'oxydation.

$$n(\text{COOH}) = 0,01 \times (V_b - V_a) \times 0,0 \quad \text{Équation 4}$$

IV.4.2. Taux de fibrillation

Pour la détermination du rendement de fibrillation, on a abordé dans un premier temps par élimination des fragments non-fibrillés par une simple centrifugation. Le sédiment obtenu est séché dans une étuve ventilée à 105°C jusqu'à stabilisation de son poids (m_s). Le taux de fibrillation est alors calculé à partir de l'équation 5 :

$$\text{Taux}\% = \left(1 - \frac{m_s}{(m_o \times ES)} \right) \times 100 \quad \text{Équation 5}$$

Sachant que ES : est la fraction massique de l'extrait sec du gel dilué utilisé (environ 0,02) et m_0 la masse totale de la suspension du NFC.

IV.5. Propriétés mécaniques

IV.5.1. Analyses mécaniques dynamiques

L'analyse mécanique dynamique, DMA, est une technique de caractérisation qui consiste à soumettre un matériau à une contrainte dynamique de faible amplitude et à mesurer sa réponse. Cette technique permet entre autre d'analyser des phénomènes de relaxation primaire associée à des mouvements délocalisés et donc à la transition vitreuse et de relaxation secondaire associée à des mouvements localisés. Il est important à mentionner que les composantes élastiques et viscoélastiques de la déformation peuvent alors être enregistrées en fonction de la température à une fréquence fixe ou *vice-versa*.

Les informations qu'on pourra en déduire concernent les modules de conservation noté (E' , G') et les modules de perte noté (E'' , G'') ainsi que le rapport de ces deux grandeurs, à savoir la tangente de l'angle de perte mécanique $\tan(\delta)$. Cette variable, appelée aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse. Dans cette expérience, le matériau viscoélastique est soumis à une déformation périodique variant sinusoïdalement avec le temps (Eq. 6) :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad \text{Équation 6}$$

Il est à noter que pour des déformations de faible amplitude, cette contrainte est engendrée par une contrainte variant également sinusoïdalement, de même période, mais déphasée dans le temps d'un angle δ (Equation 7)

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Équation 7}$$

Le développement de la contrainte sinusoïdale (Equation 8) permet d'accéder aux différents modules caractéristiques du matériau :

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta \quad \text{Équation 8}$$

La contrainte se décompose en deux termes : l'un est en phase avec la déformation et l'autre en quadrature de phase. La composante en phase régit la partie élastique du matériau considéré. L'autre composante décrit le comportement visqueux. Le module de Young est déterminé par le rapport contrainte/déformation traduisant la loi de Hooke (Equation 9) :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Équation 9}$$

On peut donc déterminer les modules de conservation et de perte en posant l'expression du module de conservation (Equation 10):

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{Équation 10}$$

Celui de perte (Equation 11):

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{Équation 11}$$

Par conséquent la tangente de l'angle de perte pourra s'écrire par l'équation 12 :

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{E''}{E'} \quad \text{Équation 12}$$

En conséquence, la contrainte s'exprime par l'Equation 13 :

$$\sigma = E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t \quad \text{Équation 13}$$

On utilise généralement des notations complexes pour la contrainte :

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{Équation 14}$$

et pour la déformation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \quad \text{Équation 15}$$

Le module de Young est complexe et s'exprime donc par (Revol *et al.*, 1994 ; Araki *et al.*, 2001) :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad \text{Équation 16}$$

Le module de Young du matériau peut se calculer par la relation :

$$E = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad \text{Équation 17}$$

Différentes zones permettent de caractériser ou d'identifier les matériaux polymères lors d'une analyse d'un spectre de la DMA, comme illustrée la figure suivante :

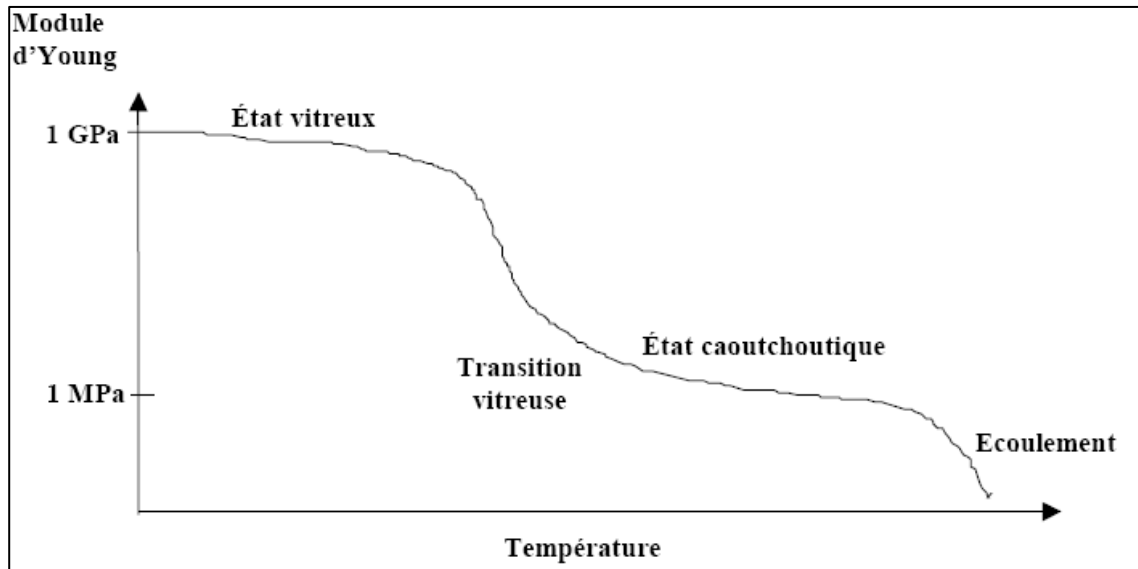


Figure 2. Evolution typique du module d'Young d'un polymère semi-cristallin en fonction de la température.

On dénombre essentiellement quatre zones à savoir :

1. Etat vitreux : A température basse ($T \ll T_g$), le matériau est sous forme d'un solide vitreux avec un module élevé de l'ordre du GPa.
2. Transition vitreuse : En continuant à chauffer, des relaxations secondaires correspondant à des mouvements locaux des unités constitutives des chaînes principales peuvent être observées. Ce sont les transitions β et γ qui se manifestent souvent par une légère chute du module. Lorsqu'on s'approche de la transition vitreuse, on observe la transition α ou la relaxation principale du matériau. Elle se manifeste par une baisse considérable du module de conservation (en passant du GPa au MPa pour un polymère amorphe). Du fait de l'élévation de la température, le matériau passe d'une zone où la mobilité des chaînes est réduite à un domaine où toutes les molécules peuvent se mouvoir activement.
3. Etat caoutchoutique : Au-delà de T_g , la déformation du matériau est d'origine entropique. C'est l'état caoutchoutique et le module dépend de la température. Les

macromolécules commencent à se désenchevêtrer. Dans cette gamme de température, il est possible de différencier les familles de polymères (thermoplastiques amorphes ou semi-cristallins et thermodurcissables).

4. Ecoulement (dégradation) : En continuant à chauffer le matériau ($T \gg T_g$), deux phénomènes peuvent se manifester selon la présence ou non de nœuds de réticulation chimique :

- S'il n'y a pas de nœuds de réticulation chimique, le matériau passe à l'état fluide (écoulement) : c'est le cas des thermoplastiques,
- S'il y a des nœuds de réticulation, le matériau ne s'écoule pas et le module reste à peu près stable jusqu'à la dégradation du matériau.

Au cours de nos essais, l'appareil RSA 3 de TA Instrument a été utilisé. L'acquisition des données a été effectuée avec le logiciel TA Orchestrator 7.0 fourni avec la machine. Les essais ont été réalisés en mode traction dans des conditions isochrones à 1 Hz pour des températures variant entre -90 et 150 °C, avec une vitesse de montée en température de 2°C.min⁻¹.

IV.5.2. Essai de traction simple

Il est de même que les analyses de DMA, les tests mécaniques à grande déformation ont été réalisés également à l'aide d'un appareil DMA RSA3 de Rheometrics, en mode de traction. L'échantillon se présente sous la forme d'un parallélépipède de dimensions voisines de 30 mm x 5 mm x 0,4mm.

- Antunes, A., Amaral, E., Belgacem, M. N., 2000, *Cynara cardunculus L.*: Chemical composition and Soda-Anthraquinone cooking, *Industrial Crops and Products*, 12, 85-91.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., 2001, Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals, *Langmuir*, 17 (21), 4493–4496.
- Bendahou, A., 2009, Nouveaux matériaux nanocomposites à base de monocristaux de cellulose et de polymère : relation structure – propriétés, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Blain, T.J., 1993, Anthraquinone pulping: fifteen years later, *Tappi Journal*, 76(3), 137–146.
- Da Silva Perez, D., Montanari, Vignon, M.R, 2003, TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III, *Biomacromolecules*, 4 (5), 1417-1425.
- Khiari, R., 2010, Valorisation des déchets d'origine agricole et marine : application dans les domaines textiles, papetiers et des composites, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Khiari, R., Mauret, E., Belgacem, M.N., Mhenni, F., 2011. Tunisian date palm rachis used as an alternative source of fibres for papermaking applications. *Bioresource*. 6(1), 265-281.
- Khiari, R., Mhenni, M.F., Belgacem, M.N., Mauret, E., 2010. Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica* – A comparison with other wood and non-wood fibre sources, *Bioresource Technology*, 101, 775-780.
- Khristova, P., Kordsachia, O., Khider, T., 2005, Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan, *Bioresource Technology*, 96, 79-85.
- Mansouri, S., KHIARI, R., Saadallah, S., Mhenni, F., 2012, Chemical composition and pulping of Tunisian vine stems wastes, *Industrial Crops and Products*, 36 (1), 22-27.
- Nezamoleslami, A., Suzuki, K., Nishida, T., Ueno, T., 1998, Biobleaching of kenaf bast fibre, soda-AQ pulp using white-rot fungus, *Tappi Journal*, 81, 179–182.
- Revol, J.F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H., Maret, G., 1994, Chiral Nematic Suspensions of Cellulose Crystallites; Phase Separation and Magnetic Field Orientation, *Liquid Crystals*, 16, 127-134.
- Siqueira, G., 2010, Mise en œuvre et caractérisation thermomécanique de bionanocomposites polymères renforcés par de la cellulose microfibrillée et des whiskers de cellulose, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Wise, L.E., Murphy, M., D'Addieco, A.A., 1946, Chlorite holocellulose: its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicellulose, *Paper Trade Journal*, 122(2), 35-43.

Caractérisation physico-chimique des différents matériaux
cellulosiques issus de la posidonie et de la tige de vigne

Caractérisation physico-chimique des différents matériaux celluloses issus de la posidonie et de la tige de vigne

I. Introduction	P91
II. Préparation et caractérisations de différents matériaux de départs	P91
II.1. Etude morphologique de la matière première	P91
II.2. Analyse de la composition chimique	P93
II.3. Analyse élémentaire des deux matériaux étudiés	P95
II.4. Analyse de la ATG et DRX	P98
III. Préparation et caractérisation d'holocellulose et de cellulose issues de la posidonie et de la tige de vigne	P100
III.1. Caractérisation d'holocellulose et la cellulose issues de la posidonie et la tige de vigne	P100
III.1.1. Analyse morphologique	P100
III.1.2. Analyse de composition chimique	P102
III.1.3. Analyse thermogravimétrique	P103
III.1.4. Analyses spectroscopiques et diffraction aux rayons X	P106
Conclusion	P109
Références	P111

I. Introduction

Après une présentation détaillée des matériaux et des procédures expérimentales utilisées, dans ce travail, les résultats de différentes expériences concernant la caractérisation approfondie des deux matières premières étudiées dans cette thèse seront présentés et commentés dans ce chapitre. En effet, nous aborderons dans un premier objectif de la thèse qui consiste à la caractérisation des déchets de la *Posidonie oceanica* et de la tige de vigne. L'étude morphologique a été présentée afin d'établir la constitution et l'organisation des tissus des parois cellulaires. Ensuite, l'étude de la détermination de la composition chimique a été établie. Finalement, les différents biomatériaux cellulosiques issus de départ ont été caractérisés afin de les utiliser pour la préparation de nanocellulose. La préparation de nanocellulose ainsi que leur application sera réservée dans les chapitres 4 & 5.

II. Préparation et caractérisations de différents matériaux de départs

Les résultats des caractérisations obtenus pour les différents matériaux cellulosiques à savoir l'holocellulose et la cellulose issue de la posidonie (feuille et pelote) et la tige de vigne seront décrits. Comme c'est détaillé dans le chapitre 2, une série d'opérations chimiques a été réalisée, afin de préparer ces diverses qualités cellulosiques.

II.1. l'étude morphologique de la matière première

La caractérisation de l'aspect général de la posidonie sous forme de pelote et de feuille ainsi que celle de la tige de vigne a été examinée au MEB aux différents grossissements. La surface, les vues longitudinales ainsi que des sections transversales des matières premières étudiées sont donnés dans la figure 1.

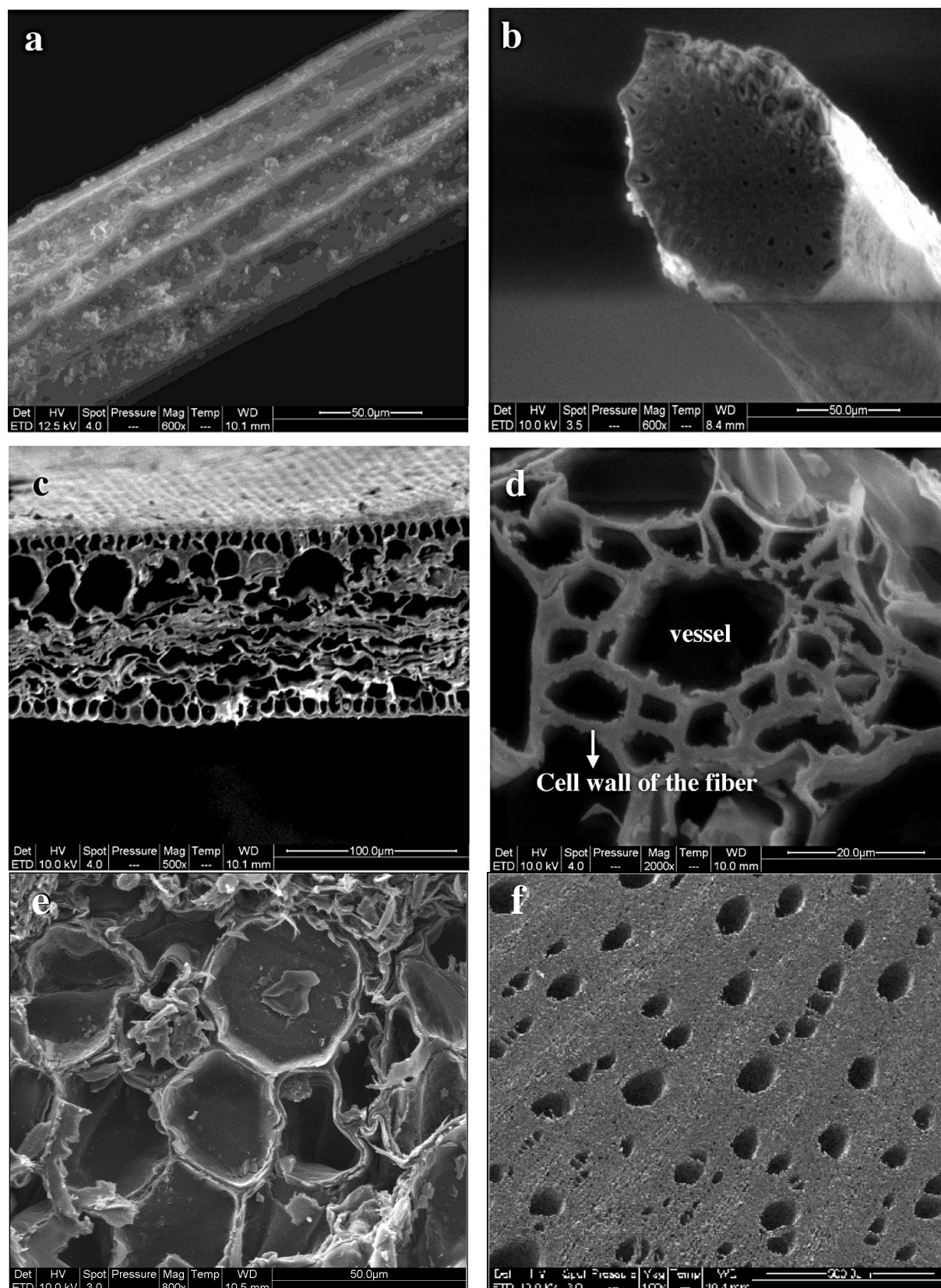


Figure 1. Observation de microscopie électronique à balayage de la posidonie pelote (a–b) et la posidonie feuille (c–d) et la tige de vigne (e–f).

Les observations microscopiques des matériaux bruts montrent clairement les différents tissus qui constituent les principaux composants dans les folioles, à savoir les cellules de parenchymes, les faisceaux de fibres (cellules longues ou fibres ultimes), les vaisseaux libéro-ligneux et des cellules courtes appelées des sclérites.

Il est évident de conclure que *Posidonia oceanica* feuilles (Fig. 1.c-d) présente une structure très poreuse par rapport à celle de *Posidonia oceanica* pelote (Fig. 1 a-b) et de la tige de vigne (Fig. 1.e-f). La *Posidonia oceanica* pelote (Fig. 1 a-b) a été principalement composée de cellules de sclérites (fibres) avec un diamètre d'environ 20 μm et d'une paroi ayant environ 10 μm d'épaisseur. D'autre part, plusieurs éléments de cellules différentes, à savoir le parenchyme, les tissus vasculaires, de l'épiderme et les cellules de la fibre peuvent être vu dans le cas de *Posidonia oceanica* feuilles et de la tige de vigne. Les fibres présentent une grande largeur de lumière (dans la plage de 10 à 20 μm) et de la cellule avec une épaisseur de parois comprise entre 2 et 5 μm , en fonction de leur position dans la feuille de la posidonie et de la tige de vigne. Les cellules externes sont plus épaisses que celles se situant à l'intérieur.

II.2. Analyse de la composition chimique

Les résultats relatifs à la composition chimique de *Posidonia oceanica* et de la tige de vigne sont reportés dans le tableau I.

Tableau I. Valeurs des rendements des diverses qualités des matériaux cellulosiques.

	Extractibles, %	Cendre, %	Lignine de klason, %	Holocellulose, %	α -cellulose, %
R-PP	10,7	12	29,8	61,8	40
R-PF	19,7	5	24,7	57,1	32
R-TV	11,3	4	28,1	65,4	35

R : Matériau brut.

D'après ce tableau, les deux biomasses présentent des taux relativement élevés en matières extractibles notamment dans le mélange éthanol-toluène. Les substances extractibles obtenues à partir de la tige de vigne et celle de la posidonie (feuille et pelote) ont été isolées en utilisant un système de solvant éthanol-toluène. Les taux des matières extractibles de la tige de vigne, de feuille et de pelote de posidonie présentent respectivement des taux de 11,3, 19,7 et 10,7%. Ces taux sont en accord avec les résultats mentionnés par les travaux de Khiari

et al., (2010, 2011) et ceux donnés par Mansouri et al. (2012). Ces teneurs restent supérieurs à celles du bois (feuillus ou résineux), qui sont généralement de l'ordre 4 % mais restent comparables à celles des plantes annuelles et vivaces (Khiari et al., 2011, 2010 ; Khiari, 2010), comme mentionnée dans le tableau X de la partie bibliographique (cf. page ??). Une étude préliminaire de ces différentes matières extractibles en utilisant la technique de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a montré qu'elles sont composées essentiellement de composés aliphatiques parmi lesquels on trouve des acides gras insaturés (acide linoléique), des alcanes, des alcools gras, des triglycérides, des cires et des fragments de subérine. De plus d'autres composées telles que les terpènes et les terpénoïdes ont été détectés. Ils résultent de la condensation de deux ou plusieurs isoprènes. Les terpénoïdes sont des terpènes du type poly(isoprène) possédant des fonctions hydroxyle, carbonyle, carboxyle etc. Ces résultats sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature (Belgacem and Gandini, 2008 et McGraw et al., 1992) qui classifie ces matières extractibles en quatre grandes familles. En plus des deux familles déjà mentionnées, on trouve aussi :

- Les résines : l'acide abiétique et ses isomères composent cette famille.
- Les composés phénoliques aussi appelés tannins. Ces polyphénols sont caractérisés par des poids moléculaires compris entre 500 et 3000 et se composent de tannins pyrogalliques et catéchiques.

Concernant, la teneur en lignine Klason des matériaux pour posidonie pelote et feuille et de la tige de vigne est de l'ordre de 28 %. Cette valeur est relativement élevée, mais reste proche des teneurs habituellement rencontrées dans les bois des résineux. Il en est de même pour les taux d'holocellulose sont respectivement égales à (57, 1 ; 61,8 et 65,4 %), pour la posidonie feuille et pelote ainsi que pour la tige de vigne. Ces taux sont alors semblables à ceux des plantes annuelles et inférieures ceux connus pour le bois. Par ailleurs, les teneurs en α -cellulose, les deux matériaux sont caractérisés par des valeurs proches à ceux connus des plantes (entre 40, 32 et 35%, pour la posidonie pelote et feuille et pour la tige de vigne), mais plus faible que ceux des bois résineux ou feuillus (environ 50%).

Finalement, le taux de cendres de la posidonie pelote (12 %) est très élevé, tout en restant toutefois comparable à certaines plantes annuelles telles que le riz, l'amarante et le « *pseudo-tronc* » de bananier (Cordeiro et al., 2004). Le taux de cendres peut être une caractéristique propre de cette plante d'origine marine mais, malgré les lavages intensifs, il peut aussi être lié à une pollution par du sable emprisonné dans les pelotes. Il constitue un obstacle majeur pour

des applications papetières surtout s'il s'agit de silice. En effet, l'existence d'un taux important en silice pourra provoquer l'apparition de dépôts sur les différents équipements de productions. Elle limite aussi la régénération des produits chimiques utilisés au cours du procédé de mise en pâte. Cependant, la tige de vigne et la posidonie feuille présentent une teneur en cendres plus faible de l'ordre de 5 %. Le paragraphe suivant est consacré à une étude approfondie de la composition en minéraux des matières premières et des cendres et notamment pour la posidonie pelote.

II.3. Analyse élémentaire des deux matériaux étudiés

Dans le but d'étudier d'une manière approfondie la composition en minéraux des matières obtenues, des observations par microscopie électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X «EDS : Energy Dispersion X-ray Spectroscopy» (connu aussi sous l'appellation : microanalyse X) et les résultats sont regroupés dans les spectres présentés dans la Fig. 2.

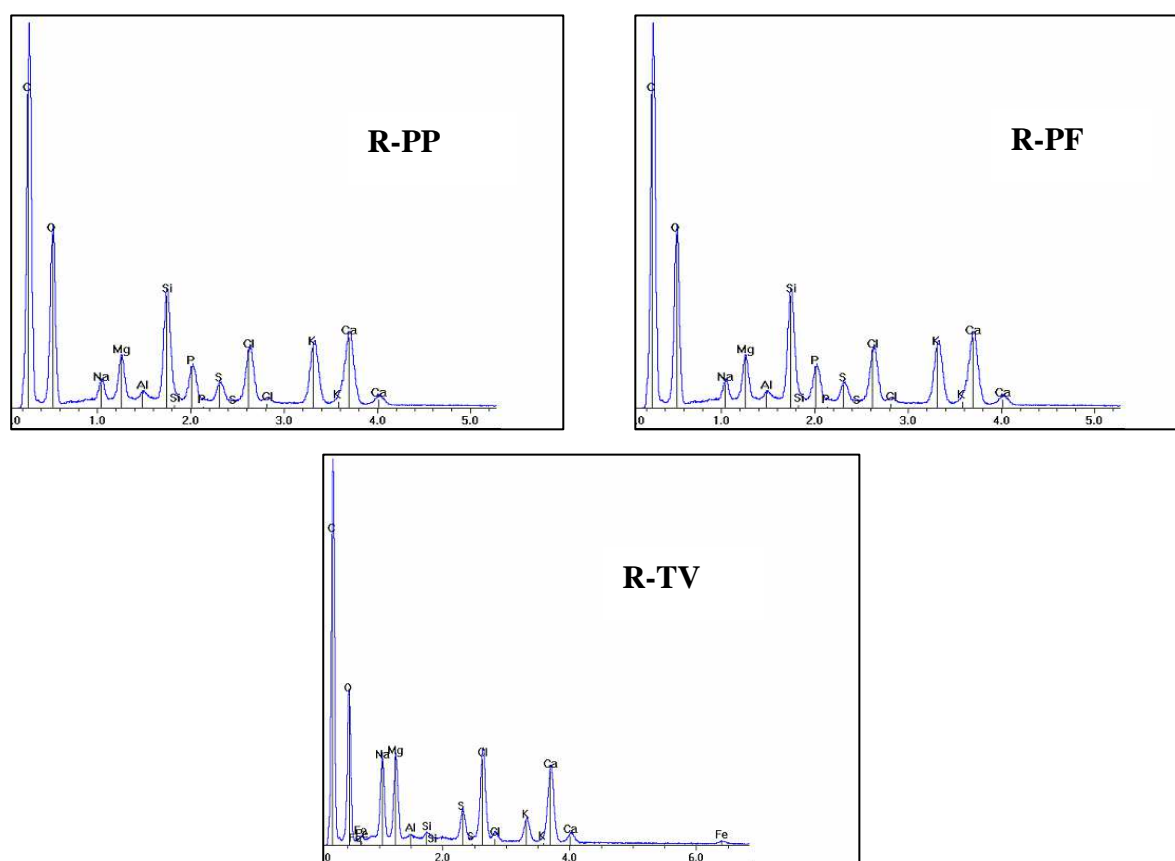
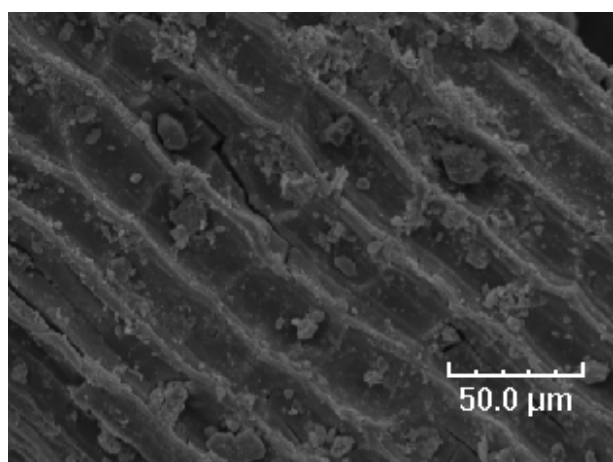
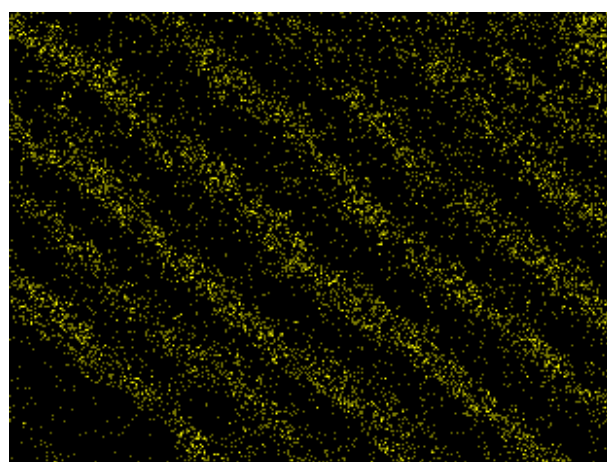


Figure 2. Spectre de Rayons-X des matériaux bruts étudiés (**R-PP** : *Posidonia oceanica* pelote, **R-POF** : *Posidonia oceanica* feuille et **R-TV** : tige de la vigne).

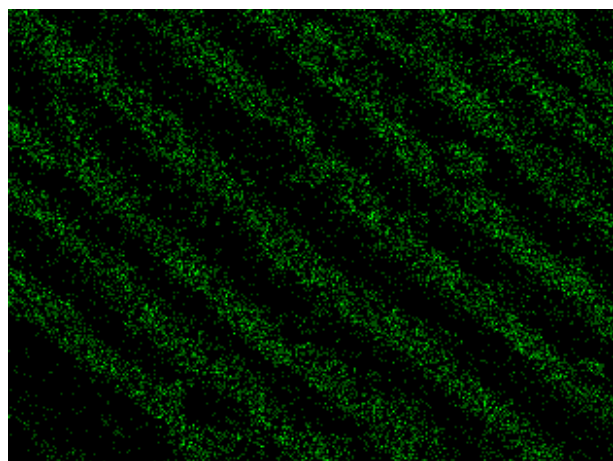
L'analyse aux rayons X n'étant pas quantitative, on s'est donc contenté de la détermination qualitative de la composition atomique des cendres. Les résultats obtenus montrent bien que la posidonie pelote possède un taux important de silicium par rapport à la tige de vigne et les feuilles de la posidonie. Ceci peut être expliqué par la présence de sable. L'analyse cartographie de la posidonie (Fig. 3) présentent les éléments suivants: C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca. Ces cartographies permettent de confirmer la présence de silicium et montrent que les localisations des atomes de calcium, de silicium et, dans une moindre mesure, d'aluminium sont comparables et semblent correspondre à la présence de grains directement observables sur l'image 3.a



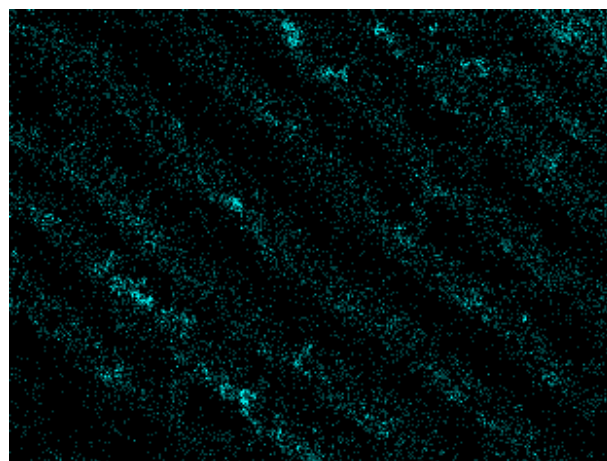
3.a. Hollocelulose de Posidonie



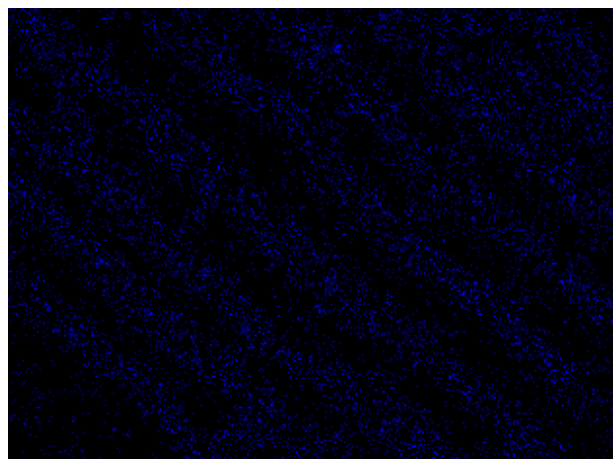
3.b. Cartographie de l'atome du carbone



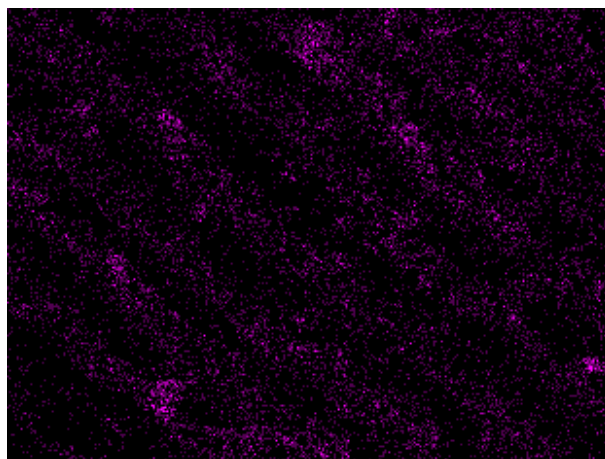
3.c. Cartographie de l'atome de l'oxygène



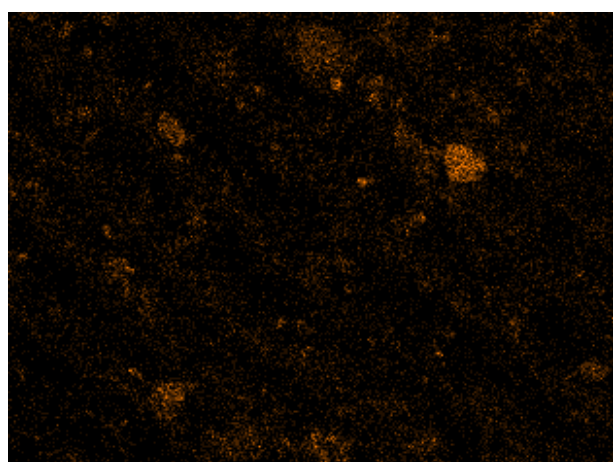
3.d. Cartographie de l'atome du sodium



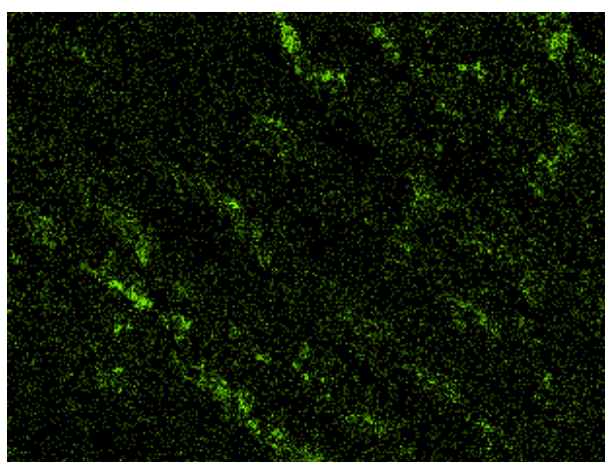
3.e. Cartographie de l'atome du magnésium



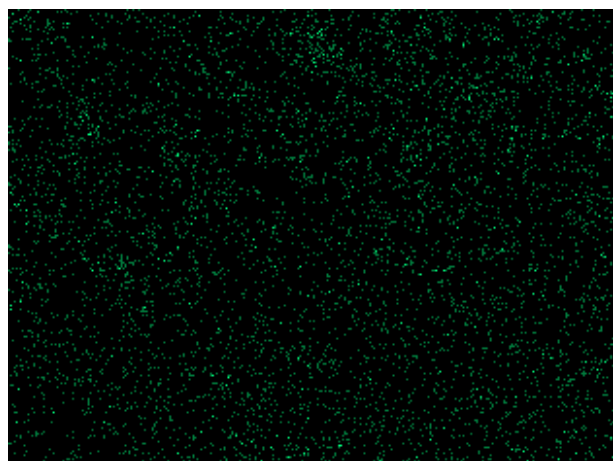
3.f. Cartographie de l'atome de l'aluminium



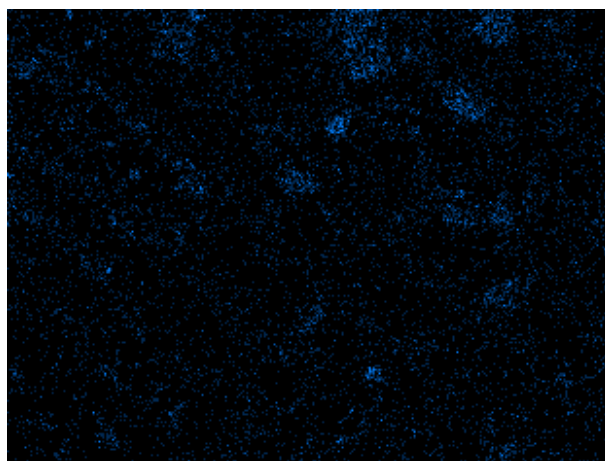
3.g. Cartographie de l'atome du silicium



3.h. Cartographie de l'atome du chlorure



3.i. Cartographie de l'atome du potassium



3.j. Cartographie de l'atome du calcium

Figure 3. Cartographies de différents atomes (C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca) tels que détectés par microanalyse aux rayons X de la surface de la posidonie pelote.

De toute façon, les résultats obtenus sont similaires, car la matière première est très riche en matières minérales (Khiari et al., 2010, Mansouri et al., 2012).

II.4. Analyse de la ATG et DRX

Le comportement thermique des trois matériaux de départ a été examiné par la technique thermogravimétrique (ATG) et les thermogrammes obtenus sont présentés dans la figure 4.

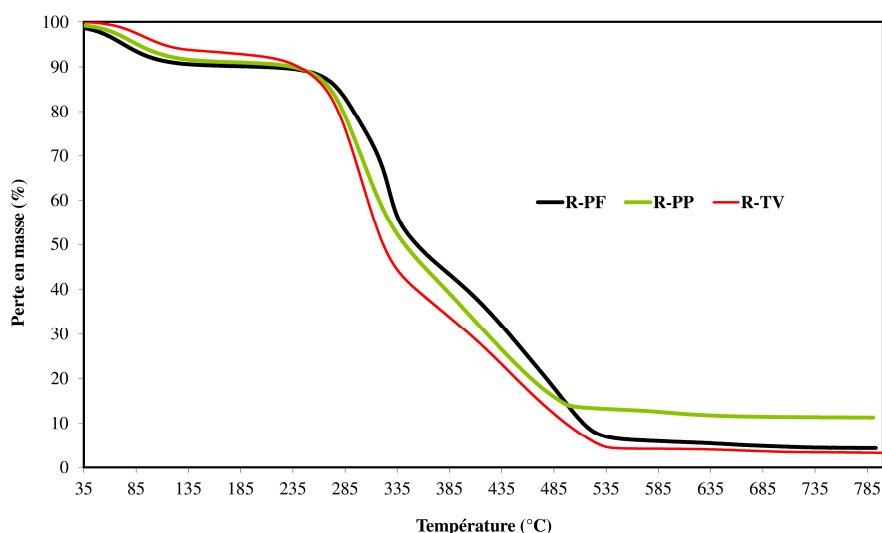


Figure 4. Analyse thermogravimétrique des matériaux bruts étudiés (**R-PP** : *Posidonia oceanica* pelote, **R-POF** : *Posidonia oceanica* feuille et **R-TV** : tige de la vigne).

La figure 4 montre les courbes de TGA obtenue pour la de posidonie pelote (R-PP) et feuille (R-PF), et celle de la tige de vigne (R-TV). Dans la région de 100°C, une faible perte de poids est observée. Elle est de toute évidence imputable à l'évaporation de l'humidité résiduelle, comme pour tout matériau hydrophile. A environ 250°C, les hémicelluloses (composés les plus instables à la chaleur, car plus amorphe et ayant un plus faible poids moléculaire) commencent à se dégrader. Dans la région de 350°C, la pente de la courbe diffère totalement des matières premières et des fibres de cellulose purifiées indiquant un changement dans la cinétique de dégradation thermique. Ce ralentissement du processus de dégradation thermique de matières premières est attribué à la lignine. Nous constatons également que les taux des cendres déterminés sont assez comparables à ceux évalués par thermogravimétrie.

La figure 5 (A et B) reporte les résultats obtenus à l'aide de la technique DRX. On retrouve la structure typique de la cellulose I dans le diagramme de diffraction de chacune des matières

de départ. Ces derniers présentent des pics cristallins intenses à 16° et à 22° correspondant au plan la (110) et (002) de la zone cristalline, et des pics de associés à la partie amorphe à 34.8° au plan (004) (Isogai et al., 1989; Liu et al., 2005; Oh et al, 2005). Cependant, d'autres composés minéraux ont été également observés, notamment : la silice (SiO_2) et le weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: une forme d'oxalate de calcium) présente en forte teneur dans la biomasse marine. On remarque aussi que l'intensité de weddellite est plus importante dans le cas de R-PP que dans la matière première R-PF (Fig. 5A). La présence de ces sels minéraux est typique dans les matériaux d'origine marine. Ces résultats est en accord avec le taux important des cendres détecté dans la posidonie pelote. L'indice de cristallinité estimé est de 41% pour la tige de vigne et la posidonie feuille et de 52% pour la posidonie pelote.

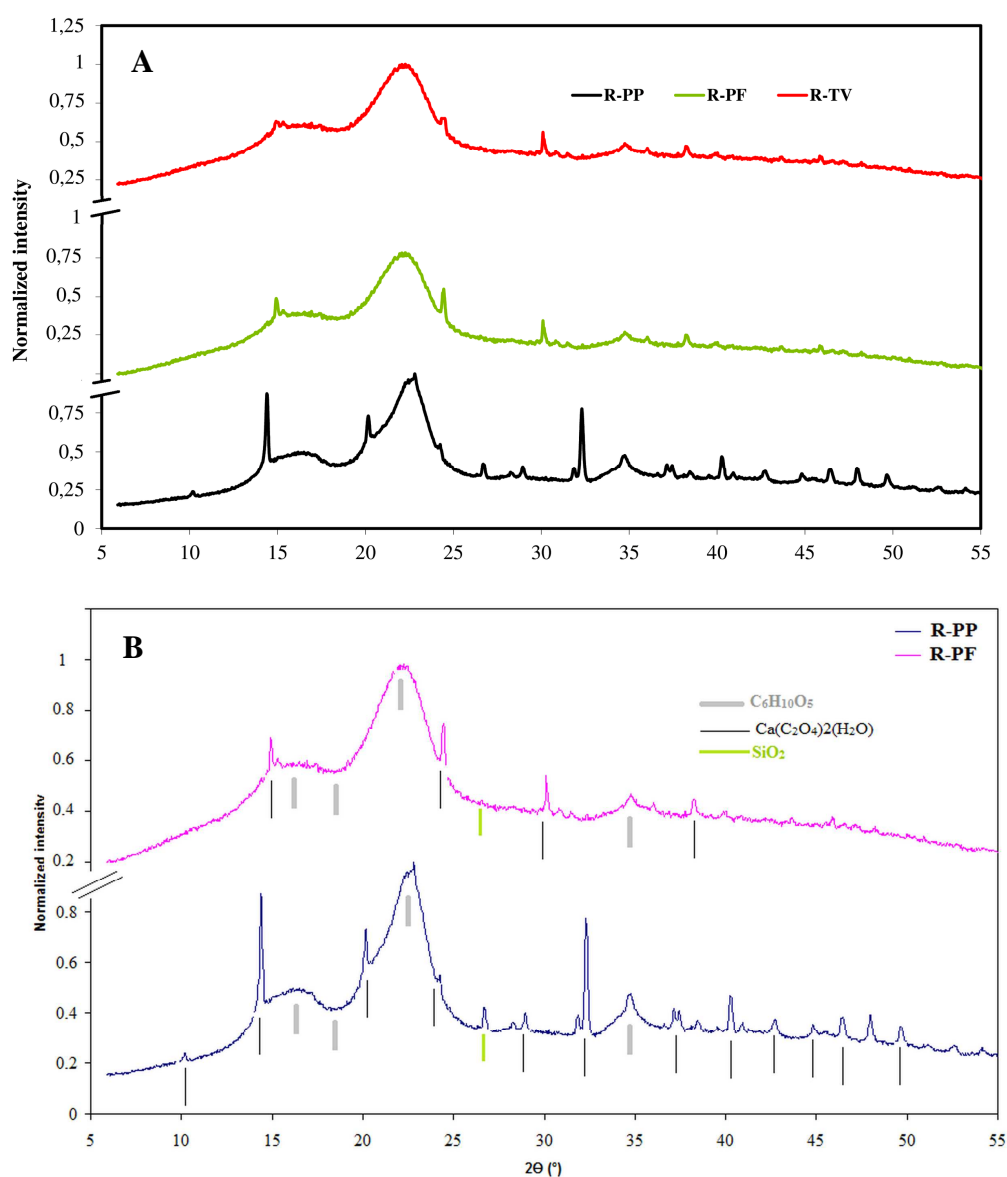


Figure 5. Spectres de diffraction des rayons X des matériaux de départ.

III. Préparation et caractérisation d'holocellulose et de cellulose issues de la posidonie et de la tige de vigne

Différents matériaux cellulosiques ont été préparés à partir de *Posidonia oceanica* (feuille ou pelote) ou de la tige de vigne en appliquant un seul traitement de blanchiment ou après un traitement double de délignification, suivi d'une séquence de blanchiment. A la fin, on obtient six qualités différentes de complexes polysaccharidiques répartis en trois matériaux à base d'holocellulose (H-), ainsi que ceux de leur homologue de la cellulose (C-). Le tableau I représente ces différents matériaux à savoir : posidonie feuille (HPF et CPF), posidonie pelote (HPP et CPP) et tige de vigne (HTV et CTV).

Tableau II. Valeurs des rendements des diverses qualités des matériaux cellulosiques.

Matières premières	Qualités	R (%)	Cellulose : Holocellulose
<i>Posidonia oceanica</i> feuille	HPF	57,1	64,7
	CPF	31,1	
<i>Posidonia oceanica</i> pelote	HPP	61,8	63,6
	CPP	35,5	
Tige de vigne	HTV	65,4	65,1
	CTV	35,1	

D'après ce tableau, la posidonie pelote présente des meilleurs rendements en termes de taux d'holocellulose et de cellulose par rapport à la posidonie feuille et la tige de vigne. Ceci est en accord avec les résultats mentionnés par Khiari et al. (2010) et Mansouri et al., (2012). Le taux de cellulose dans ces matériaux est de l'ordre de 65%, par rapport à la totalité des polysaccharides. Ceci est légèrement supérieur aux ratios connus pour le bois. En effet, le taux de cellulose dans les feuillus et les résineux est, respectivement, de l'ordre de 60 et 58%.

III.1. Caractérisation d'holocellulose et la cellulose issues de la posidonie et la tige de vigne

III.1.1. Analyse morphologique

Afin d'avoir une idée sur l'individualisation et la morphologie des fibres obtenues

après délignification et/ou du blanchiment, des observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées. Les photos MEB obtenues des échantillons de la posidonie et de la tige de vigne sont montrées respectivement dans les figures 6.

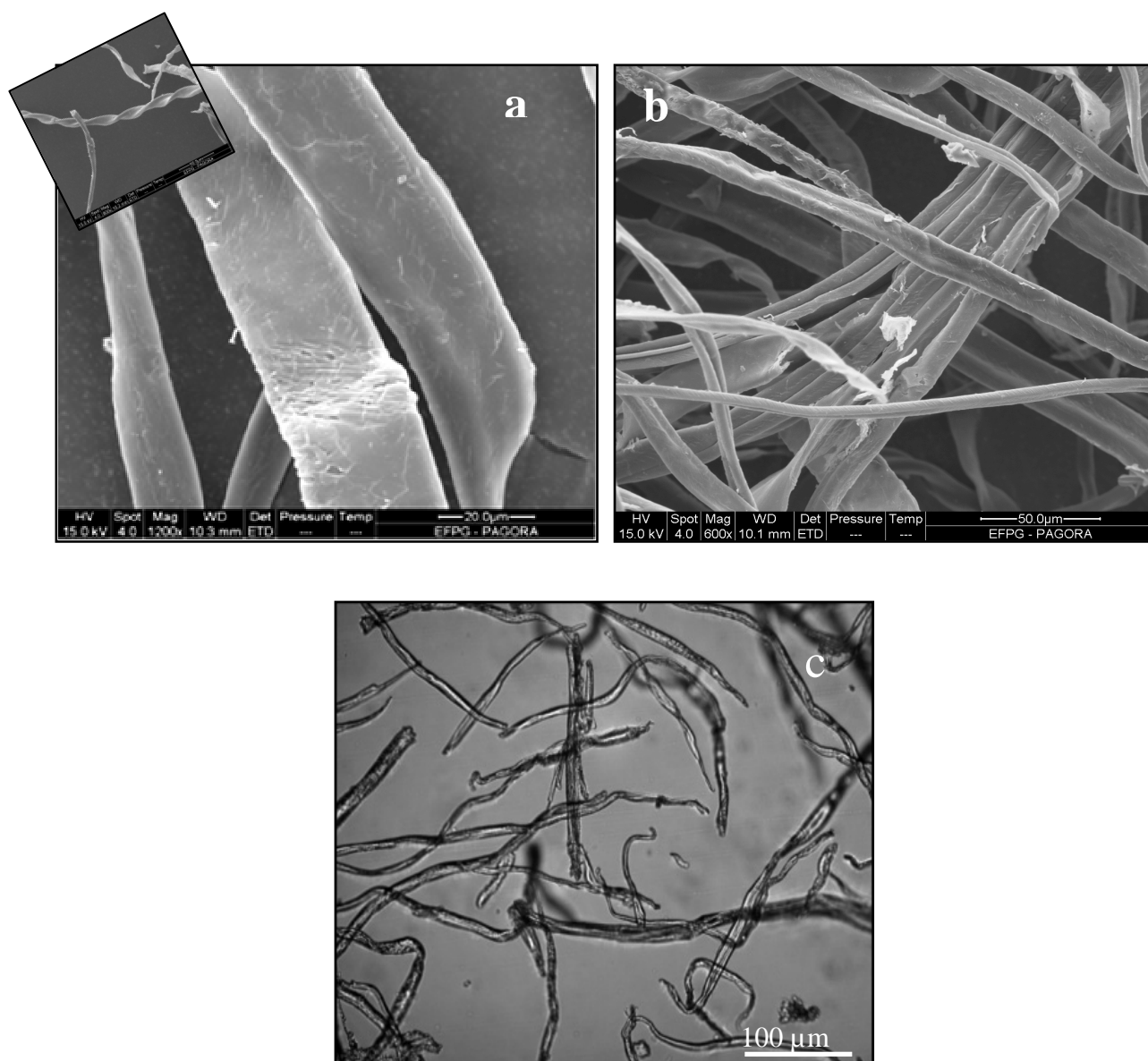


Figure 6. Quelques images MEB des fibres de la posidonie pelote (a), la posidonie feuille (b) et la tige de vigne (c).

D'une façon générale, les fibres obtenues sont bien individualisées. Celles de tige de vigne présentent une forte hétérogénéité en longueur. Les fibres de posidonie ont une structure morphologique différente, en spirale. Elles présentent de plus une forme en ruban et une longueur réduite par rapport aux fibres de tige de vigne. Ces interprétations ont été confirmées

par des mesures de longueur de fibres réalisées en utilisant le Morfi. Les résultats, en termes de longueur arithmétique moyenne, de diamètre et de pourcentage en éléments fins, sont résumés dans le tableau III.

Tableau III. Propriétés morphologiques des fibres de la *Posidonia oceanica* (feuille et pelote) et de la tige de vigne.

	F-PP	F-PF	F-TV
Longueur de fibres (mm)	0,55	0,69	0,59
Diamètre de fibres (µm)	21,3	27,0	24,6
Éléments fins (% en longueur)	7,5	8,5	9,2

Les longueurs des fibres issues des trois matières premières sont comparables, mais confirme la tendance dégagée à partir des photos MEB. En revanche, les diamètres sont un peu différents. Leur rapport longueur sur diamètre (facteur de forme) est différent : il est d'environ 25. Ce ratio est très faible si l'on les compare par rapport aux fibres de résineux et de feuillus qui sont voisins de 30 au 40.

III.1.2. Analyse de composition chimique

L'analyse de la composition chimique des six matériaux cellulosiques étudiés, en terme de taux de lignine, de nombre de kappa et de taux des cendre, s'est poursuivie par une comparaison avec d'autres plantes (annuelles, vivaces) ainsi qu'avec des bois de résineux et de feuillus. Les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.

Tableau IV. Rendement, lignines de Klason, nombre de kappa et taux des cendres des matériaux étudiés (n.d : non déterminé).

Matières premières	Qualités	R (%)	Lignines de Klason	Nombre de kappa	Taux des cendres, %
<i>Posidonia oceanica</i> feuille	HPF	57,10	1,04	6,8	3,5
	CPF	31,11	0,31	2,1	2,2
<i>Posidonia oceanica</i> pelote	HPP	61,80	1,14	7,7	7,4
	CPP	35,50	0,29	2,0	2,15
Tige de vigne	HTV	65,40	1,14	7,8	2,3
	CTV	35,13	0,24	1,7	1,7

D'après ce tableau, les différentes conclusions suivantes peuvent être tirées :

- De façon générale, la teneur en lignine de Klason des différents matériaux d'holocellulose est cinq fois supérieure que celles trouvées dans les celluloses préparées à partir de diverses sources étudiées. En revanche, ces taux sont relativement faibles et inférieurs aux teneurs habituellement rencontrés dans les pâtes kraft non-blanchit issues du bois de résineux.
- Le nombre de Kappa déterminés pour les six qualités des matériaux préparés varient proportionnellement avec le taux de lignine de Klason. En effet, il varie de 1,7 à 6,8. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées pour les pâtes kraft non-blanchit des résineux et des feuillus, ainsi que celles des plantes annuelles pour laquelle une opération de blanchiment poussée a été effectuée.
- Finalement, le taux de cendres de la posidonie pelote est très élevé, tout en restant toutefois comparable à certaines plantes telles que le riz, l'amarante et le « *pseudo-tronc* » de bananier (Cordeiro et al., 2004). Ce taux peut être une caractéristique propre de cette plante d'origine marine. En effet, malgré les lavages intensifs, il peut y avoir du sable emprisonné dans les pelotes. Celui-ci ne part pas facilement lors du lavage, de délignification et/ou du blanchiment. En revanche, la tige de vigne et la posidonie feuille contient une teneur en cendres plus faible de l'ordre de 2 %. Il est à mentionner aussi que les essais de combustion ont été répétés dix fois pour vérifier les résultats, particulièrement pour la posidonie. Le paragraphe suivant est consacré à une étude approfondie de la composition en minéraux des polysaccharides obtenus, à partir de la tige de vigne et de la posidonie, en utilisant la microanalyse des rayons X et une analyse thermogravimétrique.

III.1.3. Analyse thermogravimétrique

La décomposition thermique de six qualités des celluloses préparées a été examinée. En effet, l'étude des cendres a fait l'objet des plusieurs travaux (Gaur et Reed, 1998 ; Moldoveanu, 1998 ; Antal et Varhegyi, 1995 ; Sanders et al., 2003 ; Hajaligol et al., 2001). Ici, l'analyse thermogravimétrique (ATG) des holocelluloses et des celluloses obtenues à partir de tige de vigne (Fig. 7A) et de la posidonie (Fig. 7.B) a été réalisée. La Figure 7montre, à titre d'exemple un thermogramme obtenu pour le cas de la posidonie feuille et pelote.

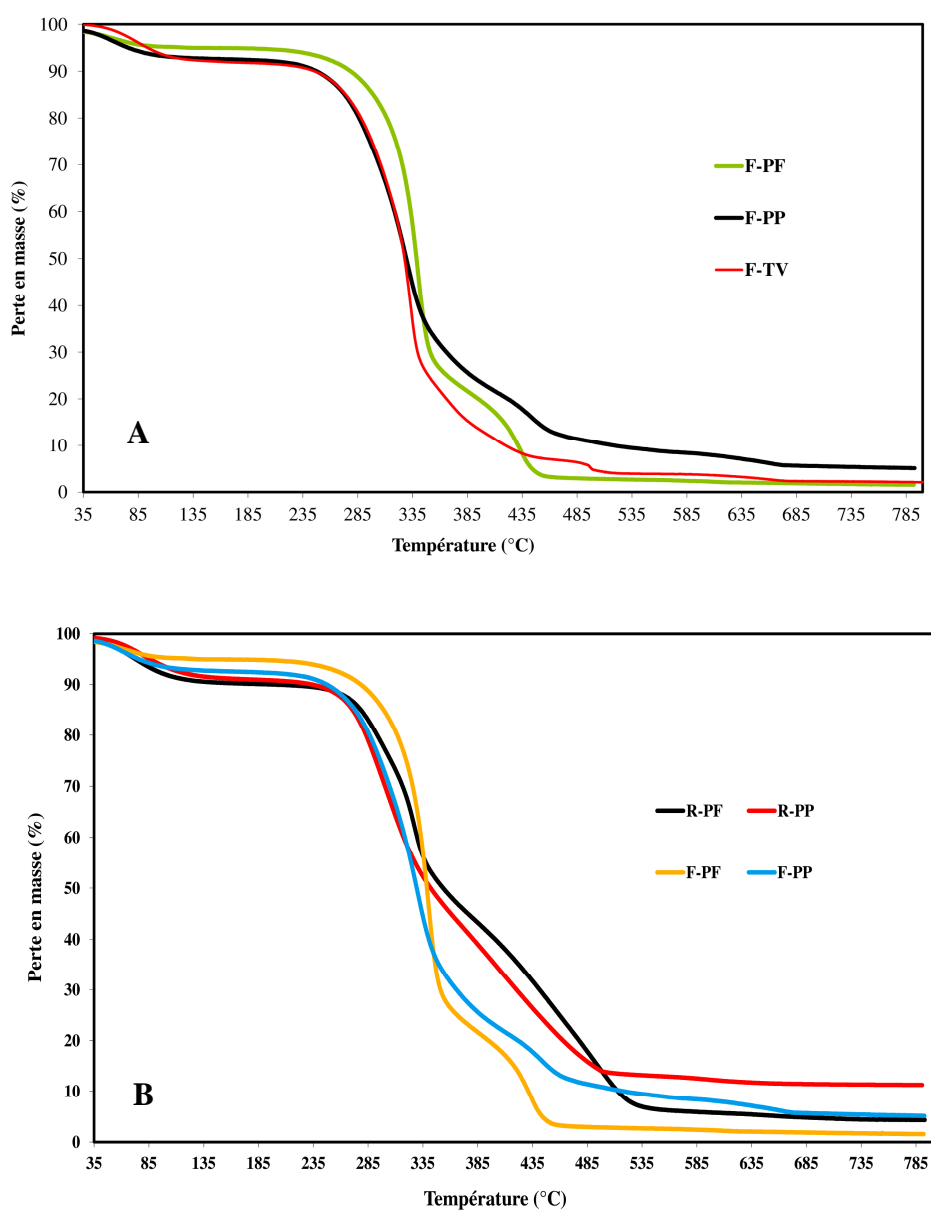


Figure 7. Analyse thermogravimétrique d'holocellulose de la *Posidonia oceanica* et de la tige de vigne fibres.

La figure 7 montre que dans la région de 100 ° C, une faible perte de poids est observée. Elle est de toute évidence imputable à l'évaporation de l'humidité comme pour tout matériau hydrophile. A une température d'environ de 250 ° C, les hémicelluloses (composés les plus

instables à la chaleur, amorphes et de faible taille) commencent à se dégrader. Dans la région de 350 ° C, la pente de la courbe diffère totalement des matières premières et on remarque par ailleurs que les fibres de cellulose purifiées indiquant un changement de la cinétique dégradation. Le ralentissement du processus de dégradation thermique de matières premières est attribué principalement à la lignine. Ceci a été prouvé dans les travaux de Nemeth et Szendrey (Shafizadeh et Degroot, 1976) qui indiquent que la dégradation thermique d'un matériau lignocellulosique (ex : le bois) est liée principalement à la pyrolyse de la cellulose. Il est aussi à rappeler que le comportement thermique du matériau lignocellulosique représente la somme des comportements individuels de ses trois principaux constituants : cellulose, hémicelluloses et lignine (Bach et al., 1973) comme l'illustre la figure 8.

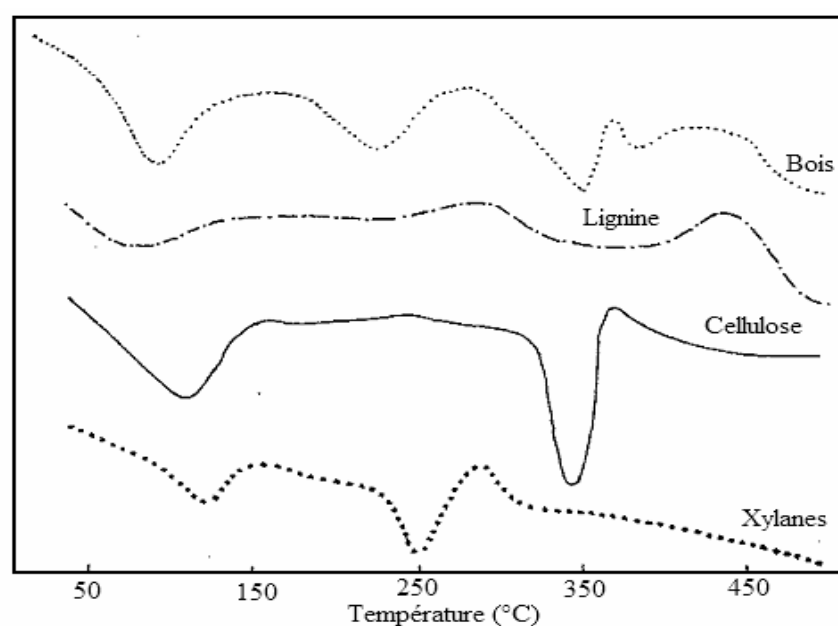


Figure 8. Analyse thermique différentielle du bois et de ses composants
(d'après Shafizadeh et Degroot, 1976).

Les hémicelluloses sont mentionnées comme étant les moins résistants en revanche la lignine paraît la plus résistante (Shafizadeh et Degroot, 1976). Rappelons qu'en général la dégradation thermique de la cellulose, correspond à sa dépolymérisation suivie de la formation de glycosanes. Cette décomposition se produit essentiellement dans une zone de température comprise entre 310 et 350°C (Bouchard et al., 1986). Ceci a été observé clairement dans tous les thermogrammes. En effet, lorsque la cellulose est soumise à des très hautes températures, elle absorbe suffisamment d'énergie pour entraîner la rupture de la liaison glycosidique et donc la formation d'un mélange de levoglucosane (1,6-anhydro-P-Dglucopyranose), de dérivés monosaccharidiques et d'oligosaccharides (Shafizadeh et

Degroot, 1976; Kosik et al., 1972). La dépolymérisation peut être accompagnée également par la déshydratation des sucres donnant des composés insaturés et une variété de dérivés furaniques. Nous constatons également que les taux des cendres déterminés sont assez comparables à ceux évalués par thermogravimétrie (Tableau V). Ces teneurs sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau V. Taux des cendres de *Posidonia oceanica* et de la tige de vigne, déduit à partir de la TGA.

Matières premières	Qualités	Taux des cendres, %
<i>Posidonia oceanica</i> feuille	HPF	3,84
	CPF	1,94
<i>Posidonia oceanica</i> pelote	HPP	6,84
	CPP	2,50
Tige de vigne	HTV	2,07
	CTV	1,65

III.1.4. Analyses spectroscopiques et diffraction aux rayons X

L'analyse de différents matériaux préparés a été effectuée par la technique spectroscopie infrarouge, comme l'illustre la figure 9 pour le HPF, pris à titre d'exemple. Cette figure montre que tous les spectres sont typiques de la cellulose, en particulier, et des polysaccharides, en général.

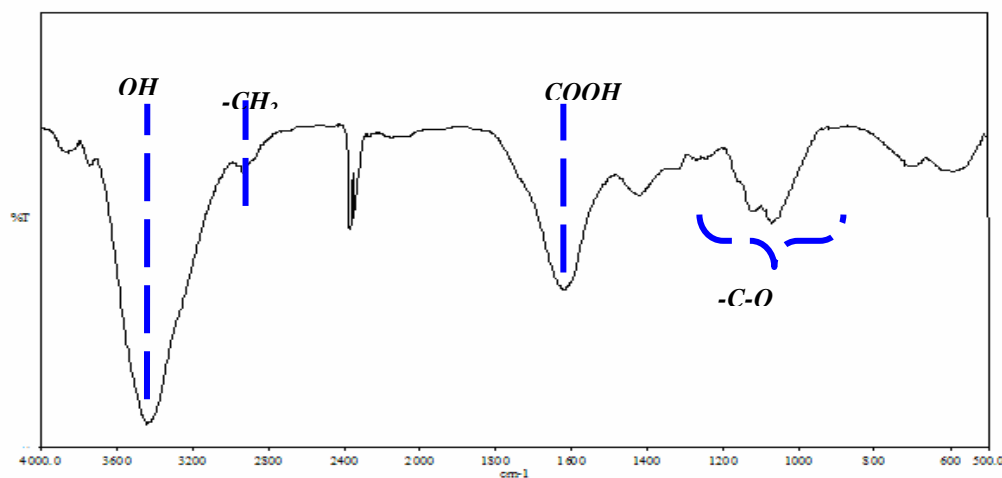


Figure 9. Spectre FT-IR du HPF (déterminé en dispersion solide dans une pastille de KBr).

En première observation, on note que ce spectre est conforme à celui de la cellulose dans la zone compris entre 1500 et 500 cm^{-1} . On constate notamment la présence de trois pics caractéristiques entre 1150 - 950 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des groupements C-O . De plus, dans la région 950 - 850 cm^{-1} , la vibration caractéristique des unités glucose est observable. Soulignons également la présence d'une bande large à 3340 cm^{-1} due aux groupements hydroxyle. Sa position suggère la présence de liaisons hydrogène à l'origine de l'organisation de la cellulose. Enfin, la bande à 2920 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des groupements $\text{-CH}_2\text{-}$.

Les figures 10 montrent les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les holocelluloses préparés à partir de la tige de vigne et de la posidonie feuille ainsi de la posidonie pelote. Sur le diffractogramme des fibres issues des holocelluloses, les signaux à $14,8^\circ$ et $16,4^\circ$ correspondent aux plans équatoriaux principaux indexés $(1\bar{1}0)$ et (110) dans la maille monoclinique à deux chaînes définis par Sugiyama (Sugiyama et al., 1991). Les signaux à $20,6^\circ$ et $22,7^\circ$ correspondent aux plans équatoriaux principaux indexés (021) et (002) dans la maille monoclinique. Le signal à $34,6^\circ$ correspond au plan équatorial principal indexé (040) dans la maille monoclinique à deux chaînes.

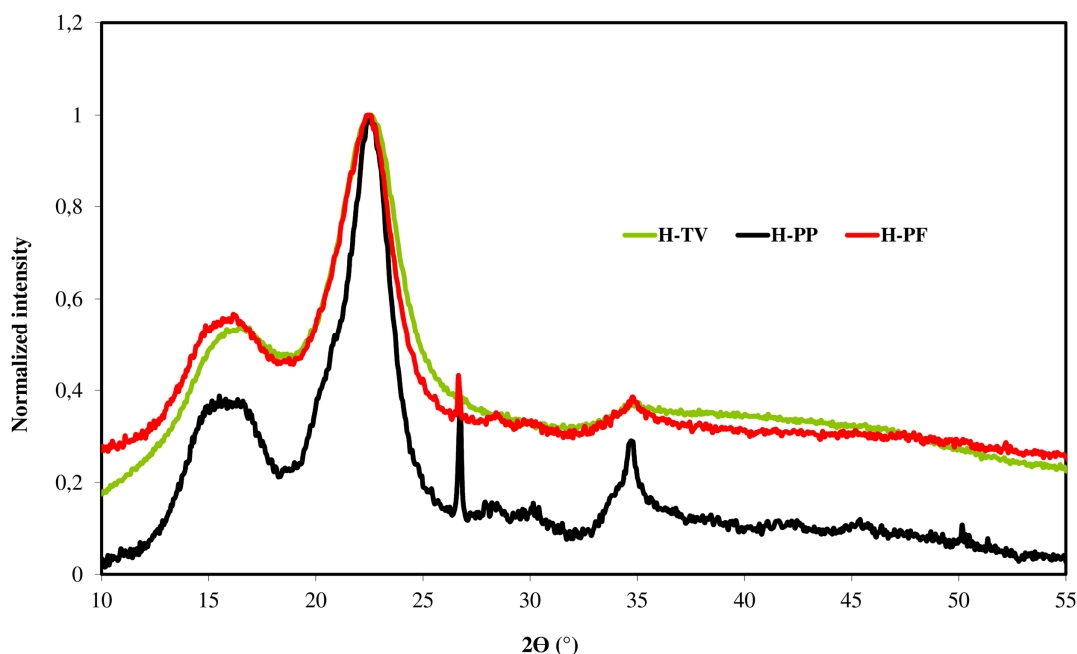


Figure 10. Spectres de diffraction des rayons X des holocelluloses préparés à partir de la posidonie et la tige de vigne

A partir des données de ces diffractogrammes, différentes conclusions peuvent être dégagées :

- ☞ L'analyse de la figure 10 montre clairement que les matériaux cellulosiques préparés présentent des impuretés qui diffèrent selon l'origine de la matière. En effet, pour la posidonie que ça soit feuille ou pelote, on retrouve, en plus de la cellulose, de la weddellite (Fig. 11) qui est un minéral composé d'oxalate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, cristallisant dans le système cristallin tétragonal. La weddellite prend son nom de la mer de Weddell, en Antarctique. Ceci est en accord avec les résultats déjà présentés pour la matière première brute où on détecte certains composés minéraux tels que : le calcium et la silice. En revanche, la tige de vigne présente essentiellement de la weddellite monohydraté $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$, cristallisant dans le système cristallin monoclinique, dont les empreintes digitales spectroscopiques sont différentes.



Figure 11. Image de la poudre de la weddellite.

- ☞ L'analyse des différents diffractogrammes obtenus de la cellulose isolées de la posidonie pelote ou feuille et ainsi de la tige de vigne (normalement de haute pureté en cellulose) montre que la cellulose est de type de la cellulose I avec la présence des mêmes impuretés discutés auparavant.
- ☞ A partir ces diffractogrammes, une estimation de l'indice de cristallinité a été réalisée en se référant à la méthode de Segal (1959). Le tableau suivant regroupe les résultats de taux de cristallinité de différents matériaux préparés (tableau VI) :

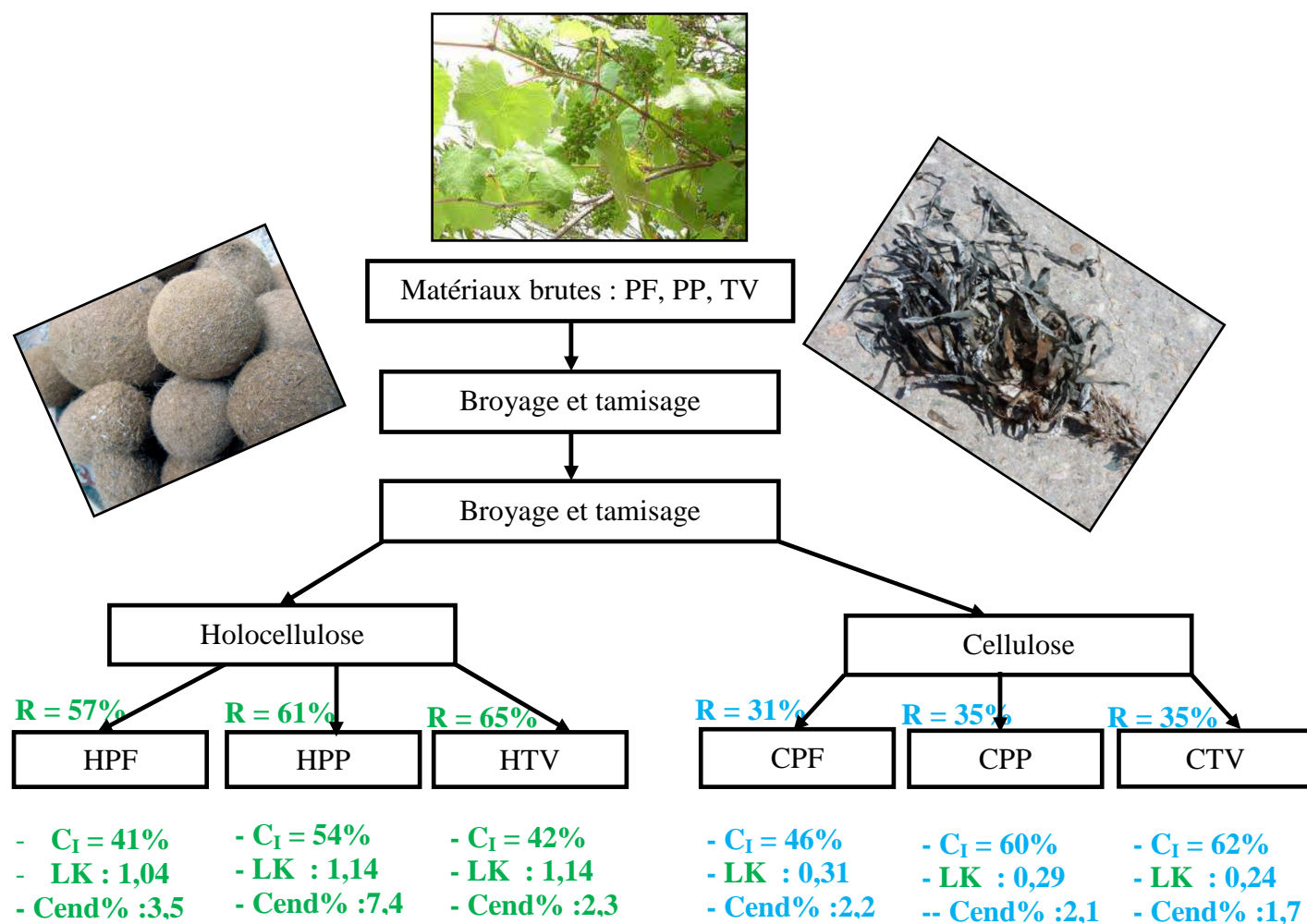
Tableau VI. Taux des cristallinités de *Posidonia oceanica* et de la tige de vigne.

Matières premières	Qualités	Taux des cristallinités, %
<i>Posidonia oceanica</i> feuille	HPF	41
	CPF	46
<i>Posidonia oceanica</i> pelote	HPP	54
	CPP	60
Tige de vigne	HTV	42
	CTV	62

D'après ce tableau, on constate que les taux des cristallinités des qualités de celluloses (CPF, CPP et CTV) sont supérieurs à ceux des holocelluloses. Ceci est attendu et peut être expliqué par le fait qu'au cours de la préparation de la cellulose, on enlève énormément d'hémicelluloses, substances amorphes (Belgacem and Gandini, 2008). Pour les qualités des holocelluloses préparés : la posidonie pelote présente le taux le plus élevé (estimé de l'ordre de 54%) en revanche pour les qualités de la cellulose, la tige de vigne présente un taux record de 62%. De toutes les façons, ces résultats sont comparables à ceux couramment trouvés pour les matériaux cellulosiques issus des plantes annuelles et du bois (Khiari et al., 2010, 2011, Cordeiro et al., 2004 ; Mansouri et al., 2012 ,...).

Conclusion

Les observations réalisées en utilisant la technique de la microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale ou longitudinale des matériaux étudiés à savoir : la posidonie (feuille et pelote) et la tige de vigne montrent clairement les différences entre les tissus qui constituent les composants principaux à savoir les cellules de parenchymes, les faisceaux de fibres (cellules longues ou fibres ultimes), les vaisseaux libéro-lingneux et des cellules courtes appelées aussi des sclérites. Cette différence est détectée d'une plante à une autre (entre le déchet marin et celui d'origine agricole) ou même pour la même plante (entre les feuilles et les pelotes de posidonie). Par ailleurs, cette différence est observée au niveau de la composition chimique. La figure suivante regroupé un bilan de différents résultats obtenus en terme de ces trois composants majoritaires : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine pour les divers qualités de matériaux cellulosique issues de la posidonie (feuille et pelote) et la tige de vigne.



Avec R : Rendement, C_I : L'indice de cristallinité, Cend% : taux de cendre. KL : lignine de Klason



Dans les chapitres 4 et 5, nous présenterons une voie de valorisation de ces déchets marins et agricoles.

- Antal, M.J. and Varhegyi, G., 1995, Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 703-717.
- Bach, M.C., Sabath, L.D., Finland, M., 1973. Susceptibility of *Nocardia asteroides* to 45 antimicrobial agents *in vitro*. *Antimicrob. Ag. Chemother.*, 3:1-8.
- Belgacem, M.N., Candini, A., 2008, Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources, Elsevier, ISBN : 978-0-08-045316-3.
- Bouchard, C. 1986. Genetics of aerobic power and capacity. In R.M. Malina, & C. Bouchard (Eds.), Sport and Human genetics (pp.59 -88). Champaign, IL: Human Kinetics Publishers.
- Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Torres, I.C., Mourad, J.C.V.P, 2004, Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems, *Industrial Crops and Products*, 19, 147-154.
- Gaur, S., Reed, T.B., 1998, Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels, Marcel Dekker: New York.
- Hajaligol, M., Waymack, B., Kellogg, D., 2001, Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials, *Fuel*, 80, 1799-1807.
- Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T., Atalla, R.H., 1989. Solid-state CP/MAS carbon-13 NMR study of cellulose polymorphs. *Macromolecules* 22 (7), 3168–3172
- Khiari, R., 2010, Valorisation des déchets d'origine agricole et marine : application dans les domaines textiles, papetiers et des composites, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Khiari, R., Mauret, E., Belgacem, M.N., and Mhenni, F., 2011. Tunisian date palm rachis used as an alternative source of fibres for papermaking applications. *Bioresource*. 6(1), 265-281.
- Khiari, R., Mhenni, M.F., Belgacem, M.N., Mauret, E., 2010. Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica* – A comparison with other wood and non-wood fibre sources, *Bioresource Technology*, 101, 775-780.
- Kosik, M., Luzakova, V., Reiser, V. 1972. Study on the thermal destruction of cellulose and its derivatives, *Cellulose Chemistry Technology*, 6, 589–597.
- Liu, R.G., Yu, H., Huang, Y., 2005. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* 12 (1), 25–34.
- Mansouri, S., KHIARI, R., Saadallah, S., Mhenni, F., 2012, Chemical composition and pulping of Tunisian vine stems wastes, *Industrial Crops and Products*, 36 (1), 22-27.
- McGraw, G.W., Rials, T.G., Steynberg, J.P., Hemingway, R.W., 1992, Plant Polyphenols, Edited by Hemingway, R.W., Laks, P.E., *Plenum Press, New York*, 979-990, ISBN 0521321891.
- Moldoveanu, S. C., 1998, Analytical pyrolysis of natural organic polymers; Elsevier, Amsterdam.

Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., Kim, H.C., Kim, H.Y., Chung, Y.S., Park, W.H., Youk, J.H., 2005. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340 (15), 2376–2391.

Sanders, E.B., Goldsmith, A.I., Seeman, J. I., 2003, A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66, 29-50.

Segal L., Creely J.J., Martin A.E. and Conrad C.M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29: 786 –794.

Shafizadeh F., and W.F. DeGroot. 1976. Combustion characteristics of cellulosic fuels. In: Shafizadeh F, Sarkanen K.V., and Tillman D.A, eds. Thermal uses of properties of carbohydrates and lignins. New York: Academic Press: 1-17.

Sugiyama, J., Vuong, R. and Chanzy, H., 1991. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. *Macromolecules*, 24, 4168-4175.

Nanocristaux de cellulose: préparation et caractérisation -
Application dans le domaine des nanocomposites

Nanocristaux de cellulose: préparation et caractérisation - Application dans le domaine des nanocomposites

I. Introduction	P115
II. Préparation et caractérisation des nanocristaux de cellulose	P115
II.1. Analyse morphologique	P117
II.2. Analyse par nano-Zetasizer	P123
II.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	P124
II.4. Analyse thermogravimétrique (TGA)	P126
III. Première voie de valorisation des suspensions de NCC pour produire des nanocomposites : préparation et caractérisation	P129
Conclusion	P135
Références	P137

I. Introduction

Après une présentation détaillée des différents biomatériaux cellulosiques issus des plantes étudiées, à savoir l'holocellulose et la cellulose provenant de la *Posidonia oceanica* et de la tige de vigne, la préparation de suspensions de nanocristaux de cellulose (NCCs) par hydrolyse acide et leur caractérisation constituent la première partie de ce chapitre. En effet, les NCCs connaissent un fort développement au cours de la dernière décennie et font l'objet de nombreuses études menées par les industriels et/ou des consortiums académiques.

Dans la seconde partie de ce chapitre, une première présentation de la valorisation des déchets cellulosiques pour produire des matériaux à hautes performances est discutée. Les suspensions de NCCs provenant de la posidonie feuille et pelote ont été testées comme élément de renfort de matrices polymères, en vue de la production de matériaux nanocomposites. Des films ont été produits avec différentes fractions massiques de NCCs. Par la suite, les différents matériaux nanocomposites ont été caractérisés par diverses techniques à savoir des essais thermiques (DSC) et mécaniques (analyse aux grandes déformations et analyse mécanique dynamique (DMA)). Les résultats obtenus se sont avérés prometteurs et l'utilisation de la posidonie comme renfort dans des matrices polymères paraît être une voie intéressante de valorisation des déchets de cette plante marine.

II. Préparation et caractérisation des nanocristaux de cellulose

Différentes suspensions de nanocristaux de cellulose ont été préparées en adoptant la méthode décrite par Bendahou (2009) et Siqueira (2010). La figure 1 résume les six qualités de NCCs obtenues à partir de l'holocellulose et de la cellulose issues de la posidonie feuille et pelote, ainsi que de la tige de vigne.

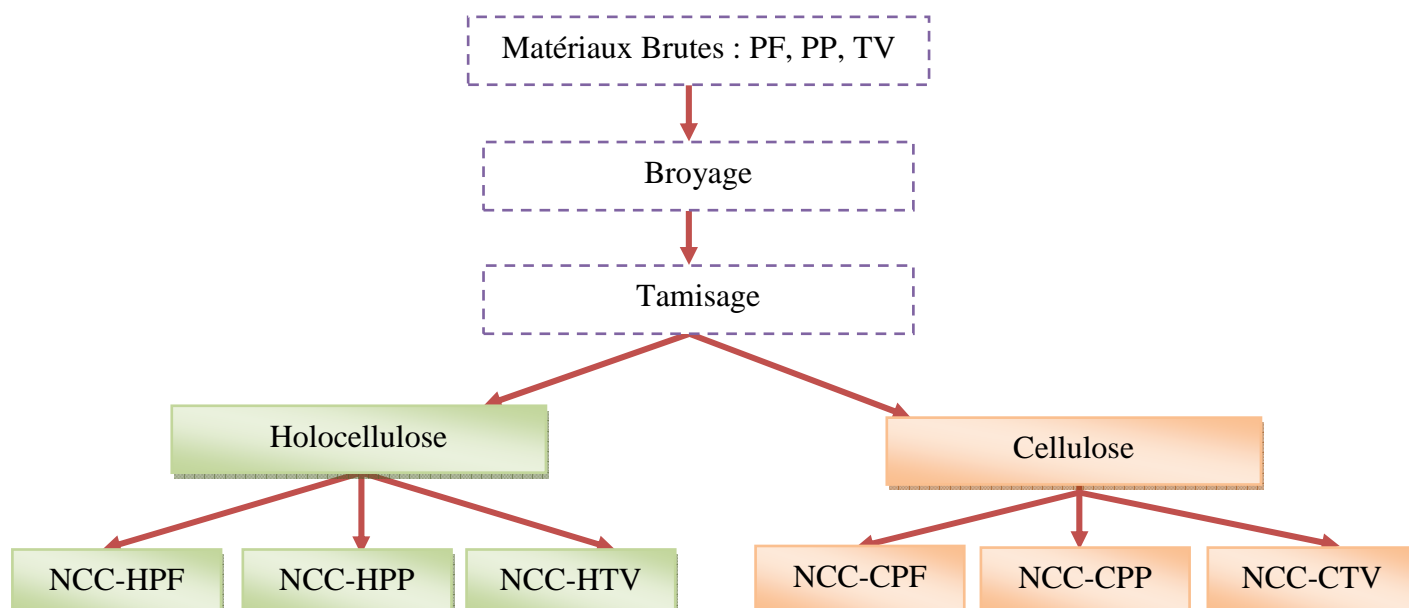


Figure 1. Les différents matériaux utilisés pour la préparation des suspensions de nanocristaux de cellulose.

L'étape d'hydrolyse acide de l'holocellulose est réalisée en 45 min environ. En revanche, lorsque le matériau de départ est la cellulose, 30 min est le temps nécessaire pour obtenir une suspension de NCC. Le tableau I récapitule les rendements des NCC préparés à partir des six qualités de matériaux d'origine marine et agricole.

Tableau I. Rendement en NCC

Matière première	Qualité	Rendement(%)
<i>Posidonia oceanica</i> feuille	NCC-HPF	24,6
	NCC-CPF	30,1
<i>Posidonia oceanica</i> pelote	NCC-HPP	20,1
	NCC-CPP	27,9
Tige de vigne	NCC-HTV	25,9
	NCC-CTV	31,1

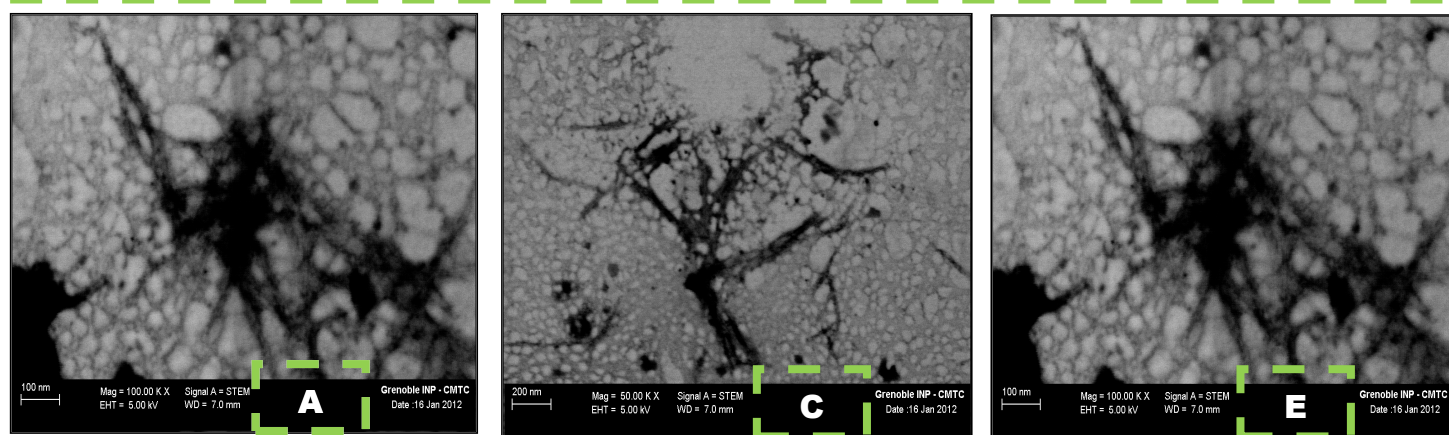
On constate que quelle que soit l'origine botanique du matériau de départ, le rendement en NCC provenant de la cellulose est supérieur à celui obtenu avec l'holocellulose. Ceci est lié à la pureté du matériau de départ. Evidemment, ce rendement est généralement comparable à celui obtenu avec d'autres plantes annuelles (Alloin et al., 2011;

Anglès et Dufresne, 2000; Araki et al., 1999; Beck-Candanedo et al., 2005; Ben Mabrouk et al., 2009; Bendahou et al., 2009; Bras et al., 2011; Cao et al., 2007; Chen et al., 2009; Dufresne, 2012; Garcia et al., 2006; Helbert et al., 1996; Johar et al., 2012). Différentes techniques de caractérisation ont été adoptées afin d'étudier les différentes caractéristiques des suspensions de NCC préparés à partir de la posidonie (feuille et pelote) et de la tige de vigne. Les résultats pour ces différents nanocristaux sont exposés dans ce qui suit.

II.1. Analyse morphologique

Deux techniques d'analyse morphologique des suspensions de NCCs préparées ont été utilisées, à savoir : la microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) et la microscopie électronique en transmission (MET). Comme mentionné dans le chapitre matériels et méthodes, la MEB-FEG a été utilisée dans le but d'étudier et de confirmer la morphologie des nanocristaux de cellulose issus de la tige de vigne et de la posidonie.

Pour procéder à l'analyse morphologique des NCCs par MEB-FEG, une goutte diluée de la suspension fibreuse est déposée sur une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une couche de carbone amorphe à trous qui forme un film déposé sur du mica (Agar). Différentes photos ont été enregistrées comme illustré sur la figure 2.



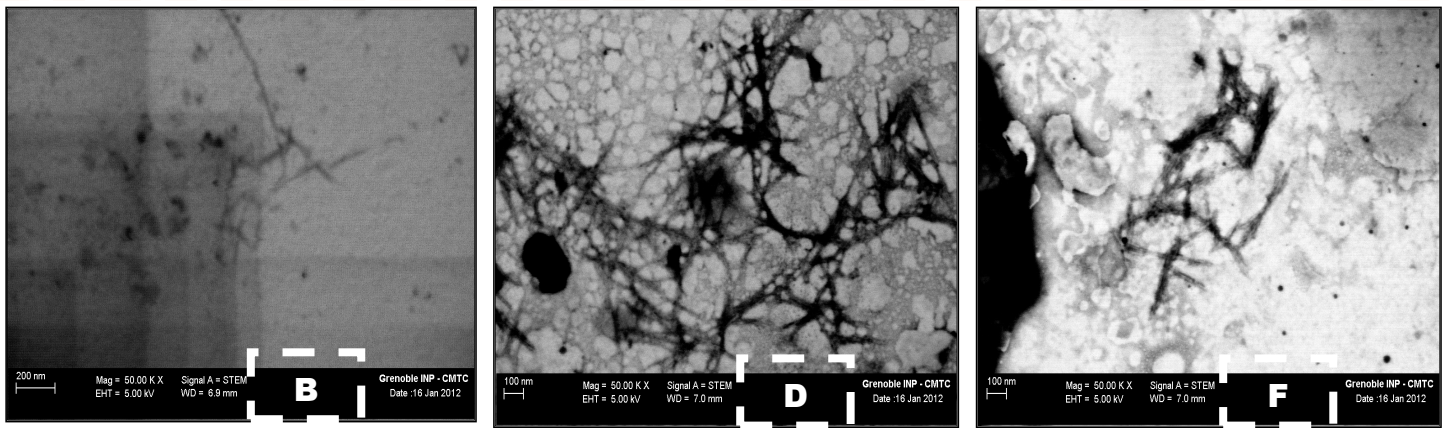


Figure 2. Observations en microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) des suspensions de nanocristaux de cellulose : (A) = NCC-HPF; (B) = NCC-CPF ; (C) = NCC-HPP ; (D) = NCC-CPP; (E) = NCC-HTV et (F) = NCC-CTV.

L'observation de ces différentes photos montre clairement que les éléments constituant les suspensions sont à l'échelle nanométrique. Ceci constitue une confirmation de la réussite de la préparation des NCCs à partir des différentes sources de départ. De même, les différents nanocristaux préparés ont une structure de bâtonnet. Ceci a été observé pour de nombreuses suspensions de nanocristaux obtenues à partir de plantes annuelles telles que le maïs, le palmier dattier, etc. (Alloin et al., 2011; Anglès et Dufresne, 2000; Araki et al., 1999; Beck-Candanedo et al., 2005; Ben Mabrouk et al., 2009; Bendahou et al., 2009; Bras et al., 2011; Cao et al., 2007; Chen et al., 2009; Dufresne, 2012; Garcia et al., 2006; Helbert et al., 1996; Johar et al., 2012).

La deuxième technique microscopique utilisée est la MET. La figure 3 montres les micrographies obtenues par MET des suspensions de nanocristaux de cellulose issus de : HPP, HPF, HTV, CPP, CPF et CTV. On constate clairement que la MET est beaucoup plus adaptée à l'étude morphologique des nanocristaux que la MEB-FEG

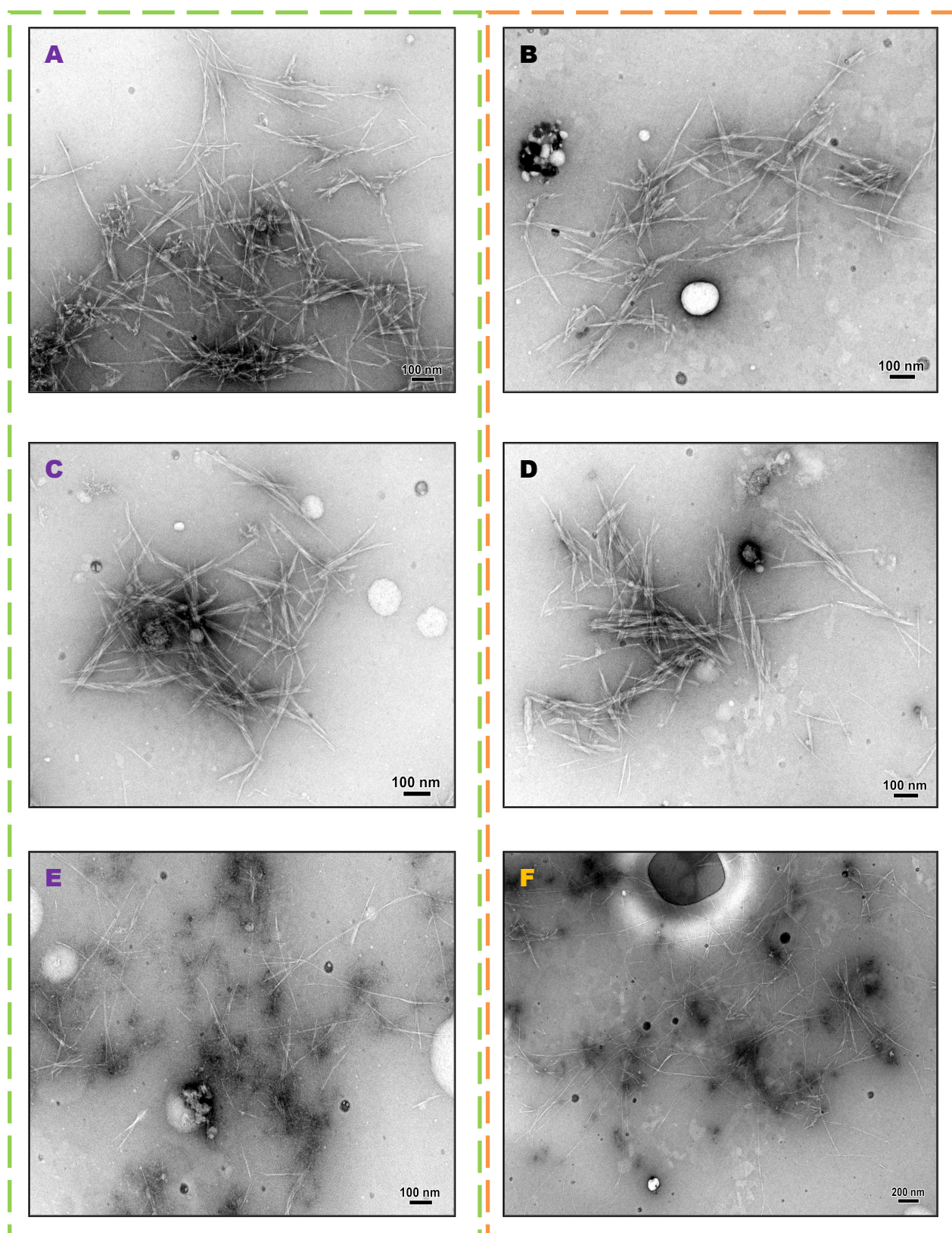


Figure 3. Observations par MET des suspensions de nanocristaux de cellulose (NCC) : (A) NCC-HPF; (B) = NCC-CPF ; (C) = NCC-HPP ; (D) = NCC-CPP; (E) = NCC-HTV et (F) = NCC-CTV.

On constate bien d'après ces figures que les nanocristaux constitutifs se présentent sous la forme de particules bien dispersées sous forme de bâtonnets allongés. En effet, on peut apprécier la forme très élancée de ces bâtonnets et leur caractère parfaitement cristallin qui justifie entre autre leur appellation « whiskers », autrement dit monocristaux en forme d'aiguille. Comme le montre la MET (Figure 3), grâce à la forte dilution et aux groupements sulfates de surface, les nanocristaux de cellulose sont généralement observés à l'état isolé les uns des autres, bien qu'on puisse remarquer la présence de quelques agrégats qui peuvent également se former lors du séchage sur la grille carbonée. Il est à constater aussi que les dimensions physiques précises des cristallites dépendent de plusieurs facteurs comme la source de cellulose, les conditions exactes d'hydrolyse et la force ionique (Bendahou, 2009 ; Siqueira, 2010 ; Berlioz, 2007). La longueur des NCCs est généralement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et la largeur est de l'ordre de quelques nanomètres. L'analyse de ces images par le logiciel de traitement ImageJ, nous permet d'avoir une idée claire de la longueur et du diamètre des différents NCCs préparés. Les premiers résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.

Tableau II. Détermination des dimensions des différents NCCs obtenus.

	Largeur (nm)	Longueur (nm)	Facteur de forme
NCC-HPF	6,8	520,5	76
NCC-HPP	8,1	290,2	35
NCC-HTV	8	346,5	43
NCC-CPF	7	338,3	48
NCC-CPP	8	276,9	34
NCC-CTV	8	296,9	37

D'après ce tableau, différentes conclusions peuvent être dégagées :

- ☞ Les nanocristaux de cellulose extraits des six qualités de matériaux d'holocellulose ou de cellulose à savoir, HPF, HPP, HTV, CPF, CPP et CTV, se présentent tous sous la forme de bâtonnets rigides de longueur moyenne et de diamètre moyen variables qui dépendent essentiellement du matériau de départ,
- ☞ Les longueurs (diamètres) des NCC-HPF, NCC-HPP et NCC-HTV préparés à partir d'holocellulose sont respectivement 520 nm (6,8 nm), 290 nm (8,1 nm) et 346 nm (6 nm). Par conséquent, leur facteur de forme varie de 35 à 76,

☞ Les longueurs (diamètres) des NCCs issus de la cellulose de PF, PP TV sont respectivement 338 nm (7 nm), 276 nm (8 nm) et 296 nm (8 nm). Leur facteur de forme varie de 34 à 48.

Ces valeurs de facteur de forme sont globalement très élevées par rapport aux valeurs trouvées pour certaines plantes telles que le bois, le coton, le sisal et le palmier (Bendahou, 2009 ; Siqueira, 2010 ; Berlioz, 2007). La figure 4 montre sous forme d'un histogramme la population de nanocristaux de cellulose en fonction de leur diamètre dans le cas de NCC-HPF et NCC-HPP. On remarque que la dispersion en taille est relativement peu importante. La largeur moyenne de NCC-HPF est d'environ 7 nm tandis que la longueur moyenne est de 520 nm. Pour NCC-HPP, la largeur et la longueur sont d'environ 8 nm et 283 nm, respectivement. Par conséquent, le facteur de forme moyen de NCC-HPF et NCC-HPP est de 75 et 35 respectivement.

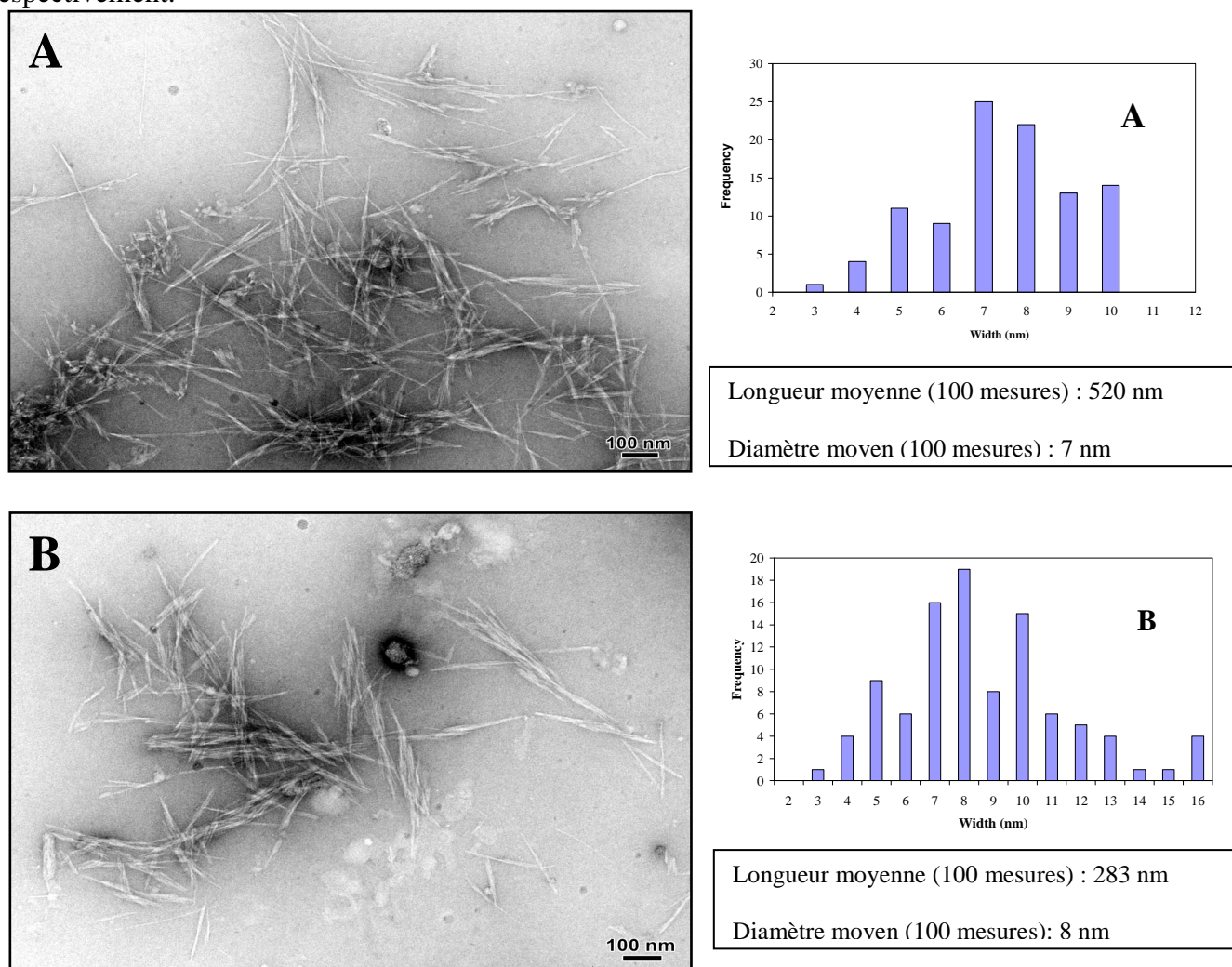


Figure 4. Dispersion en diamètre et observation par MET des suspensions de nanocristaux de cellulose de la posidonie feuille et pelote (A : NCC-HPP et B : NCC-HPF).

Le tableau suivant III rassemble les tailles mesurées pour des nanocristaux de celluloses issues de différentes sources de cellulose les plus couramment employées.

Tableau III. Les dimensions pour des nanocristaux de celluloses issues de différentes sources de cellulose.

Matériaux de départ	Référence	Diamètre (nm)	Longueur (nm)	Facteur de forme
Riz	Johar et al., 2012	15-20		10-15
Coton	Martins et al., 2011	14,6	171.6	10,7
Déchet de coton	Roohani et al., 2008	14.6±3.9	171.6 ±48.2	11-12
Bagasse	Bras et al., 2010	4-10	84-102	13
Kenaf	Kargarzadeh et al., 2012	12	158	13
Lin	Cao et al., 2007	10-30	100-500	15
Alfa	Ben Mabrouk et al., 2009	10	200	20
Eucalyptus (bois)	Beck-Candanedo et al., 2005	6	145	24
Ramie	Alloin et al., 2011	7	200	28
<i>Pea hull</i>	Chen et al., 2009	7-12	240-400	34
Palmier dattier	Bendahou et al., 2009	6,1	260	43
Sisal	Siqueira, 2010	5	215	43
Paille de blé	Helbert et al., 1996	5	225	45
Bois résineux	Orts et al., 1998	5	180-280	33-47
Pâte de Kraft (bois)	Araki et al., 1999	3,5	180	50
Sisal	Garcia et al., 2006	4	250	60
Bagasse (Sugarcane)	Teixeira et al., 2010	2-6	200-310	64
<i>Capim dourado</i>	Siqueria et al., 2010	4,5±0.86	300±93	67
<i>Tunicin</i>	Anglès and Dufresne, 2000	100-1000	10-20	50-200

On constate clairement pour les trois matériaux de départ que dans le cas où les nanocristaux sont préparés à partir de cellulose ou d'holocellulose, à l'exception de NCC-HPF, leur facteur de forme est comparable à celui du palmier dattier (Bendahou et al., 2009) et de la paille de blé (Helbert et al., 1996). Dans le cas des NCC-HPF, il est à noter que le facteur de forme trouvé est comparable aux NCCs extraits de *Tunicine* et de *Capim dourado* (67) (Anglès et Dufresne, 2000 ; Siqueira et al., 2010) pour lesquels le facteur de forme est de l'ordre de 67.

II.2. Analyse par nano-Zetasizer

L'analyse de la distribution en longueur des NCCs a été réalisée en utilisant l'appareil nano-Zetasizer. Les histogrammes reportés sur les figures 5(a et b) représentent la population de NCC de cellulose en fonction de leur longueur. On peut noter que la dispersion en taille est importante. La longueur moyenne varie d'une source à l'autre et dépend énormément de la matière de départ. En effet, la longueur varie de 977 nm à 513 nm.

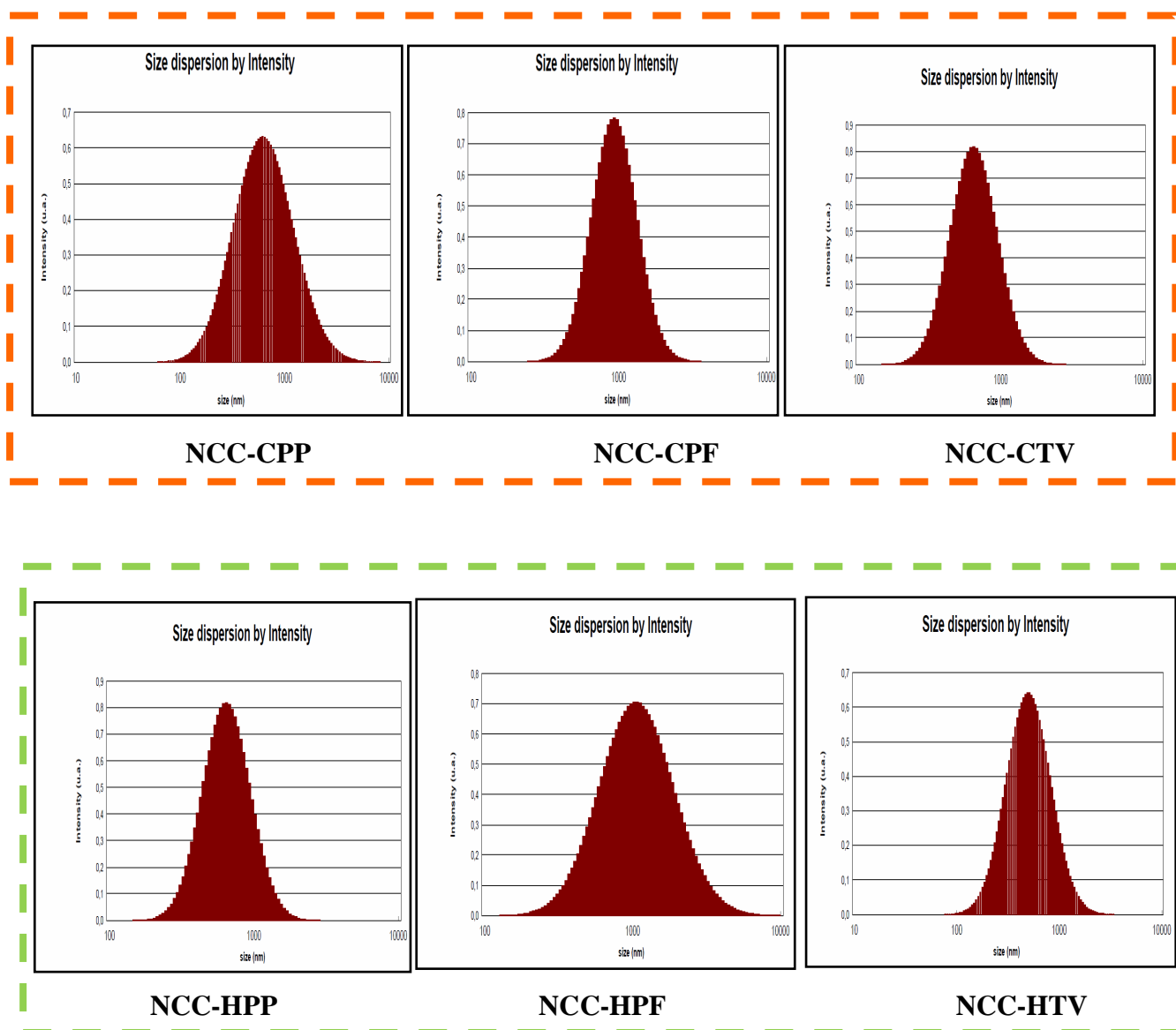


Figure 5. Analyse par nano-Zetasizer des NCCs préparés à partir d'holocellulose (a) et de cellulose (b) de posidonie et de tige de vigne.

Le tableau IV récapitule les résultats en termes de longueur des NCCs obtenus par MET (Longueur) et Zetasizer (Longueur*).

Tableau IV. Longueur des différents NCCs, obtenues par MET (Longuer) et nanosizer (Longueur*).

	NCC-HPF	NCC-HPP	NCC-HTV	NCC-CPF	NCC-CPP	NCC-CTV
Longueur (nm)	520,5	290,2	346,5	338,3	276,9	296,9
Longueur* (nm)	1018	741,5	513,0	977,5	676,3	413,0

La longueur des nanocristaux de cellulose extraits des six différents matériaux, à savoir HPF, HPP, HTV, CPF, CPP et CTV diffère fortement selon que celle-ci ait été déterminée par le nano-Zetasizer ou par MET. La longueur déterminée par nano-Zetasizer (Longueur*) est plus élevée, environ le double, de celle obtenue par observation TEM en utilisant la technique par analyse d'image numérique (Image J).

Ceci peut s'expliquer par la technique elle-même. En fait, le nano-Zetasizer considère que les nanoparticules sont sphériques et que le diamètre déterminé correspond à la longueur (Longueur*). Toutefois, les valeurs obtenues en utilisant cette technique apparaissent erronées et par conséquent tout calcul de facteur de forme en utilisant cette méthode est incorrecte.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X des différentes qualités de NCCs préparés à partir d'holocellulose et de cellulose de la tige de vigne et de la posidonie (feuille et pelote) ont été réalisés. Nous montrons dans ce qui suit un exemple dans le cas de NCCs issue d'holocellulose (Figure 6).

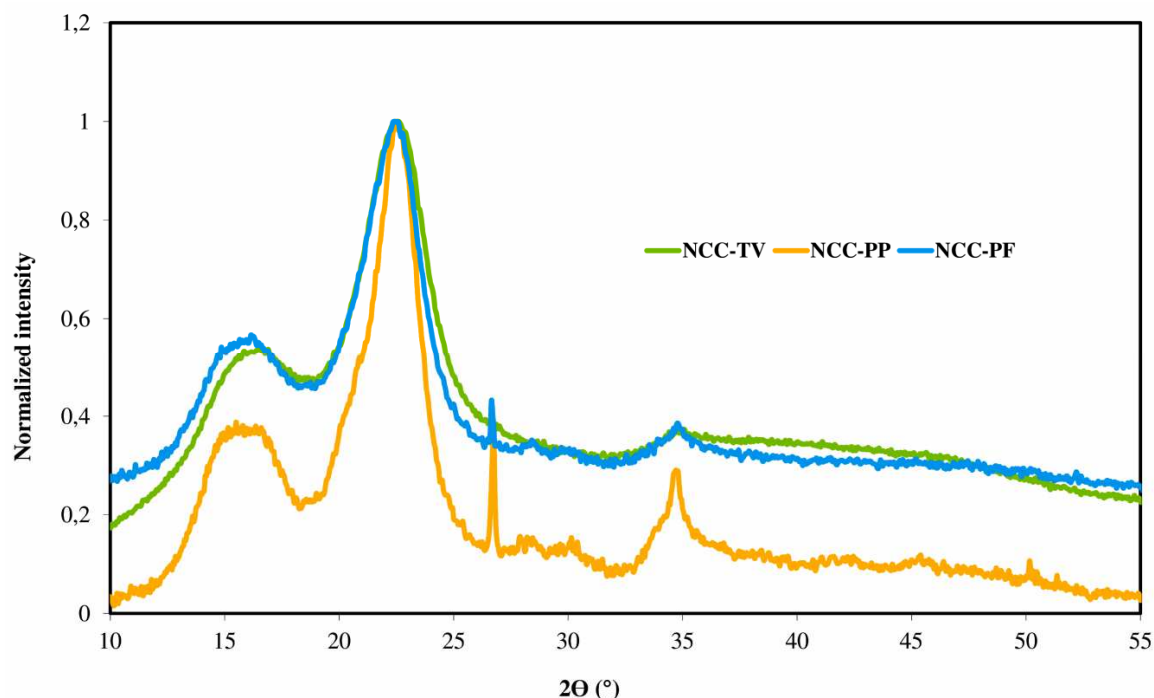


Figure 6. Spectres de diffraction des rayons X des NCCs préparés à partir d'holocellulose issue de la posidonie et de la tige de vigne.

A partir de ces différents diffractogrammes, on distingue la présence de cinq pics de diffraction principaux, plus ou moins marqués. Les signaux à $14,8^\circ$ et $16,4^\circ$ correspondent aux plans équatoriaux principaux (1 $\bar{1}$ 0) et (110) de la maille monoclinique. Les signaux à $20,6^\circ$ et $22,7^\circ$ correspondent aux plans équatoriaux principaux indexés (021) et (002). Le signal à $34,6^\circ$ correspond au plan équatorial principal indexé (040). Ces pics sont caractéristiques de la cellulose de type I (indexation monoclinique) (Isogai et al., 1989; Liu et al., 2010a,b; Oh et al., 2005). Par ailleurs, les différents NCCs préparés présentent des impuretés qui diffèrent selon l'origine de la matière. Ceci est cohérent étant donné que ces impuretés sont liées à la matière de départ (voir le chapitre 3). En effet, les NCCs préparés à partir de posidonie feuille ou pelote présentent des impuretés notables : il s'agit essentiellement de l'oxalate de calcium, comme déjà évoqué au début du chapitre 3. En revanche, dans le cas où les NCCs sont préparés à partir de tige de vigne, on détecte très légèrement ces impuretés. Le tableau V regroupe les résultats d'index de cristallinité des différents matériaux préparés.

Tableau V. Index de cristallinité des NCCs préparés à partir de la posidonie et de la tige de vigne

Matières premières	Qualités préparées	Index de cristallinité (%)
<i>Posidonia oceanica</i> feuille	NCC-HPF	62
	NCC-CPF	62
<i>Posidonia oceanica</i> pelote	NCC-HPP	60
	NCC-CPP	64
Tige de vigne	NCC-HTV	65
	NCC-CTV	69

D'après ce tableau, on constate que la cristallinité des qualités de NCCs préparés à partir de cellulose (CPF, CPP et CTV) est légèrement supérieure à celle des NCCs préparés à partir d'holocellulose. On constate que les NCCs préparés à partir de tige de vigne présentent l'index de cristallinité le plus important, atteignant 69%. Ces valeurs de cristallinité sont comparables à celles usuellement trouvées pour des NCCs préparés à partir de plantes annuelles ou du bois (Bendahou, 2009 ; Siqueira, 2010 ; Berlioz, 2007 ; Johar et al., 2012). Cependant, ce taux est inférieur à certains plantes telles que *Capim Dourado* et *Luffa cylindrica* (Siqueira et al., 2010).

III.4. Analyse thermogravimétrique (TGA)

La dégradation thermique des NCCs préparés à partir de *Posidonia oceanica* (feuille et pelote) et de tige de vigne a été étudiée par TGA. Les résultats sont présentés sur la figure 7.

L'observation des différents thermogrammes obtenus montre clairement que l'allure globale des courbes est similaire, malgré la différence entre les matériaux de départ.

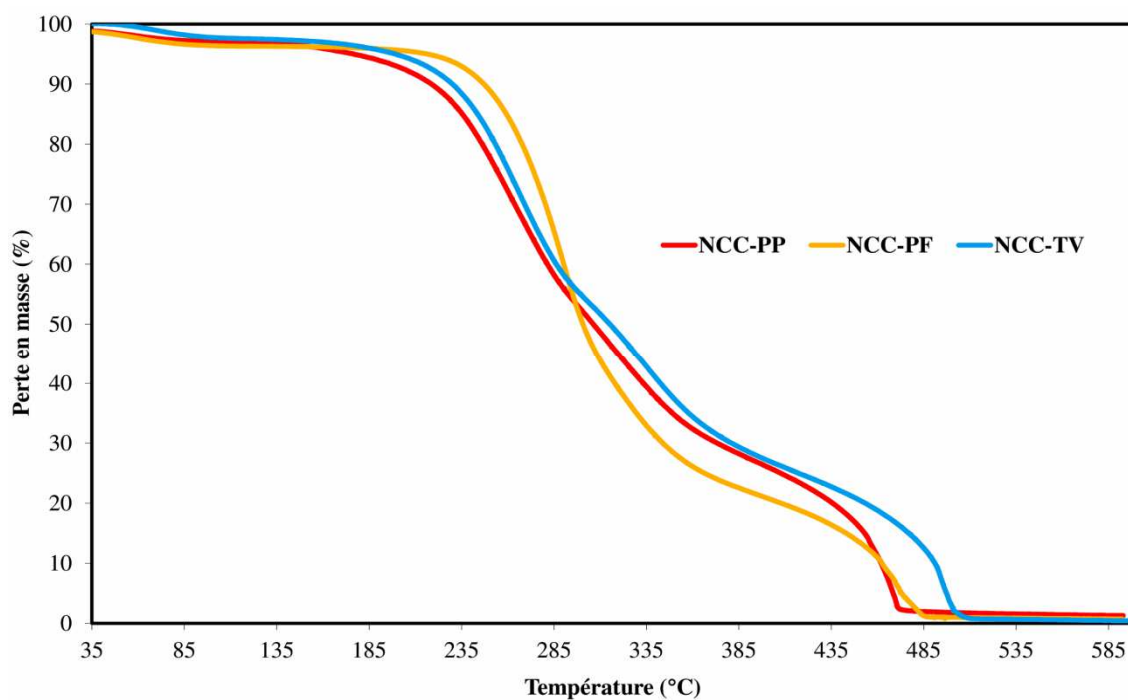


Figure 7. Thermogrammes ATG des différents NCCs obtenus d'holocellulose.

La figure 8 reprend, à titre d'exemple, les thermogrammes correspondants aux NCCs préparés à partir de l'holocellulose extraite de la posidonie pelote et feuille, qui sont comparés aux courbes obtenues pour les fibres de départ.

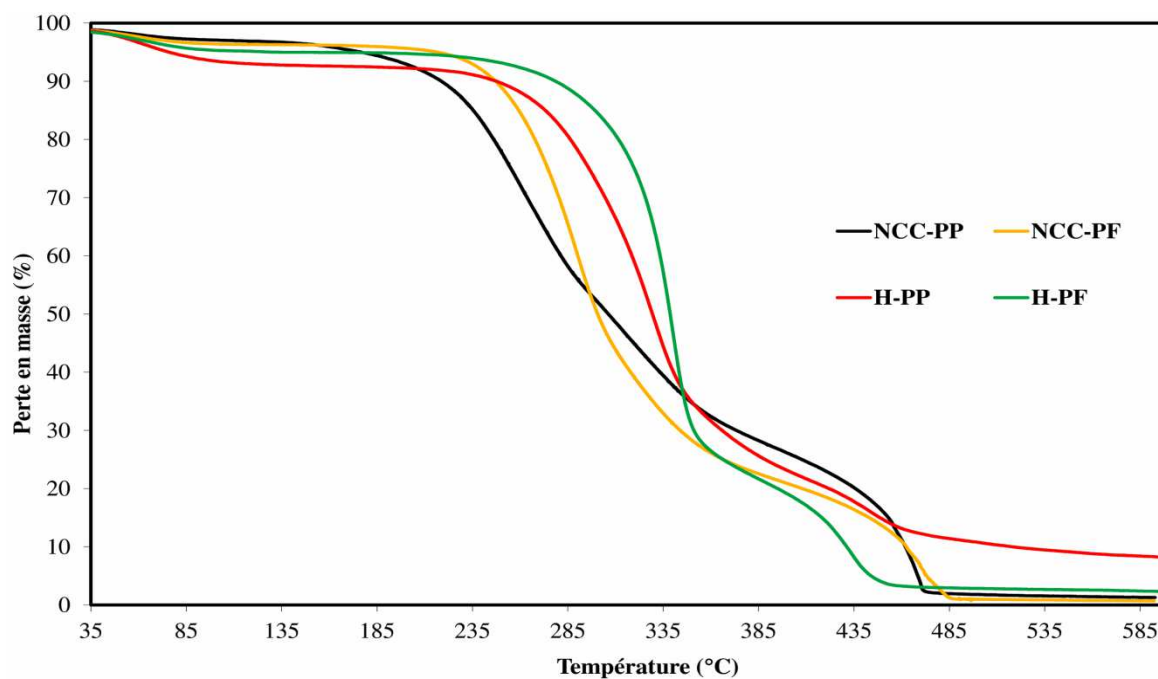


Figure 8. Thermogrammes ATG des NCCs issus de l'holocellulose de la posidonie pelote et feuille et de l'holocellulose utilisée.

On remarque que quelle que soit la source de posidonie, les NCC-PP et NCC-PF possèdent une stabilité thermique significativement réduite par rapport aux matériaux de départ. Ce résultat a déjà été rapporté à plusieurs reprises dans la littérature (Roman et Winter, 2004; Lin et Dufresne, 2014) et a été attribué à l'étape d'hydrolyse acide. En fait, lors de l'étape d'hydrolyse, des groupes sulfate sont introduits à la surface des nanocristaux favorisant ainsi l'abaissement de la stabilité thermique. Il est intéressant de noter que NCC-PP commence à se dégrader à des températures inférieures par rapport à NCC-PF. Cette observation pourrait être liée à la différence de surface spécifique des nanoparticules. Compte tenu des dimensions moyennes de longueur et diamètre et en supposant une densité de $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la cellulose cristalline, la surface spécifique pour NCC-PP et NCC-PF est de l'ordre de $330 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $380 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivement. Puisque l'hydrolyse acide a été réalisée dans les mêmes conditions pour les deux substrats cellulosiques, on peut donc s'attendre à ce que la densité de groupes sulfate soit plus élevée pour NCC-PF, conduisant à une dégradation thermique prématurée. Cette explication est cohérente avec le résidu de carbonisation plus élevé observé pour NCC-PP. En effet, il a été montré que l'augmentation du nombre de groupes sulfate sur les nanocristaux augmente la quantité de résidu carbonisé à 350°C ce qui indique que les groupes sulfate sont ignifuges par nature (Roman et Winter, 2004). Le tableau VI récapitule les valeurs de taux de cendres déterminées par TGA.

Tableau VI. Taux des cendres des différents NCCs obtenus.

Matières premières	Qualité	Taux des cendres, %
<i>Posidonia oceanica</i> pelote	NCC-HPP	2,562
	NCC-CPP	1,254
<i>Posidonia oceanica</i> feuille	NCC-HPF	1,400
	NCC-CPF	0,684
Tige de vigne	NCCHTV	0,378
	NCCCTV	0,378

D'après ce tableau, on constate bien que la tige de vigne présente le plus faible taux de minéraux qui est estimé de l'ordre de 0,37%. En revanche, les NCCs préparés à partir de la posidonie pelote contiennent des impuretés minérales, ce qui justifie entre autre nos observations et les résultats obtenus par diffraction des rayons X où la posidonie pelote montre plus de signaux correspondants aux impuretés, tandis que dans le cas de la tige de vigne, le matériau est quasiment pur en cellulose.

Les observations réalisées par MEB-FEG et MET des différentes suspensions de nanocristaux de cellulose issus des matériaux étudiés, à savoir, la posidonie (feuille et pelote) et la tige de vigne montrent clairement que les différents nanocristaux présentent des formes de bâtonnets et que leur facteur en forme est variable. Cette différence morphologique, en termes de longueur et de diamètre, est détectée d'une plante à une autre (entre le déchet marin et celui d'origine agricole) ou même pour une même plante (entre les feuilles et les pelotes de posidonie). Par ailleurs, cette différence est observée aussi au niveau de l'indice de cristallinité. Finalement, dans une optique de valorisation de ces suspensions de nanocristaux et afin de tester leur performance de renforcement, des nanocristaux de cellulose ayant deux facteurs de forme différents ont été utilisés pour la préparation de matériaux nanocomposites. Il s'agit donc maintenant d'approfondir notre étude sur la posidonie.

III. Première voie de valorisation des suspensions de NCC pour produire des nanocomposites : préparation et caractérisation

Différents matériaux nanocomposites ont été préparés en utilisant des suspensions de NCCs issus de la posidonie feuille et pelote comme nouvelle source de renfort et une matrice de type polystyrene-co-butyl acrylate (poly(S-co-BuA)). Les nanoparticules de posidonie ont été introduites à différentes fractions massiques atteignant 15 % sans constater de problème lié à la mise en forme de ces matériaux. Des analyses morphologiques, thermiques et mécaniques ont été réalisées. Le tableau VII récapitule les codifications et la composition des différents films réalisés.

Tableau VII. Codification et composition des films renforcés par des NCCs issus de la posidonie feuille et pelote.

Echantillon	Matrice pure	1 wt. % NCC-PF	2 wt. % NCC-PF	5 wt. % NCC-PF	7 wt. % NCC-PF	10 wt. % NCC-PF	15 wt. % NCC-PF
Fraction massique en NCC-PF (%)	0	1	2	5	7	10	15
Echantillon	Matrice pure	1 wt. % NCC-PP	2 wt. % NCC-PP	5 wt. % NCC-PP	7 wt. % NCC-PP	10 wt. % NCC-PP	15 wt. % NCC-PP
Fraction massique en NCC-PP (%)	0	1	2	5	7	10	15

L'analyse mécanique dynamique des nanocomposites à base de poly(S-co-BuA) renforcé avec différentes fractions massiques de NCCs issus de la posidonie pelote et feuille (0, 2, 5, 7, 10, 15 %) a été effectuée. L'évolution du logarithme du module de conservation (E') ainsi que la tangente de l'angle de perte ($\tan(\delta)$) en fonction de la température sont reportés sur les figures 9 et 10 pour la posidonie feuille et la posidonie pelote, respectivement.

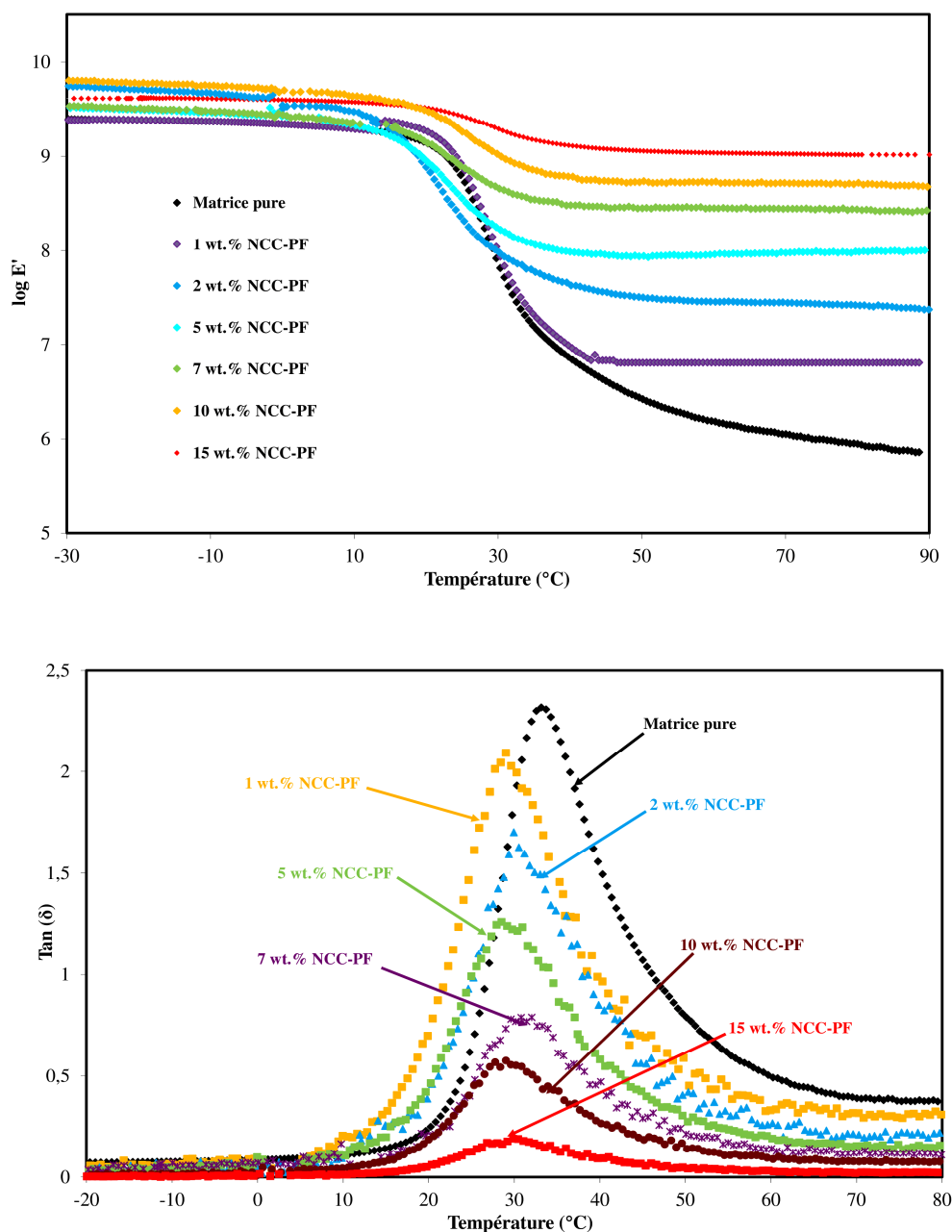


Figure 9. Evolution du logarithme du module de conservation, $\log E'$, et de l'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés à partir de la posidonie feuille.

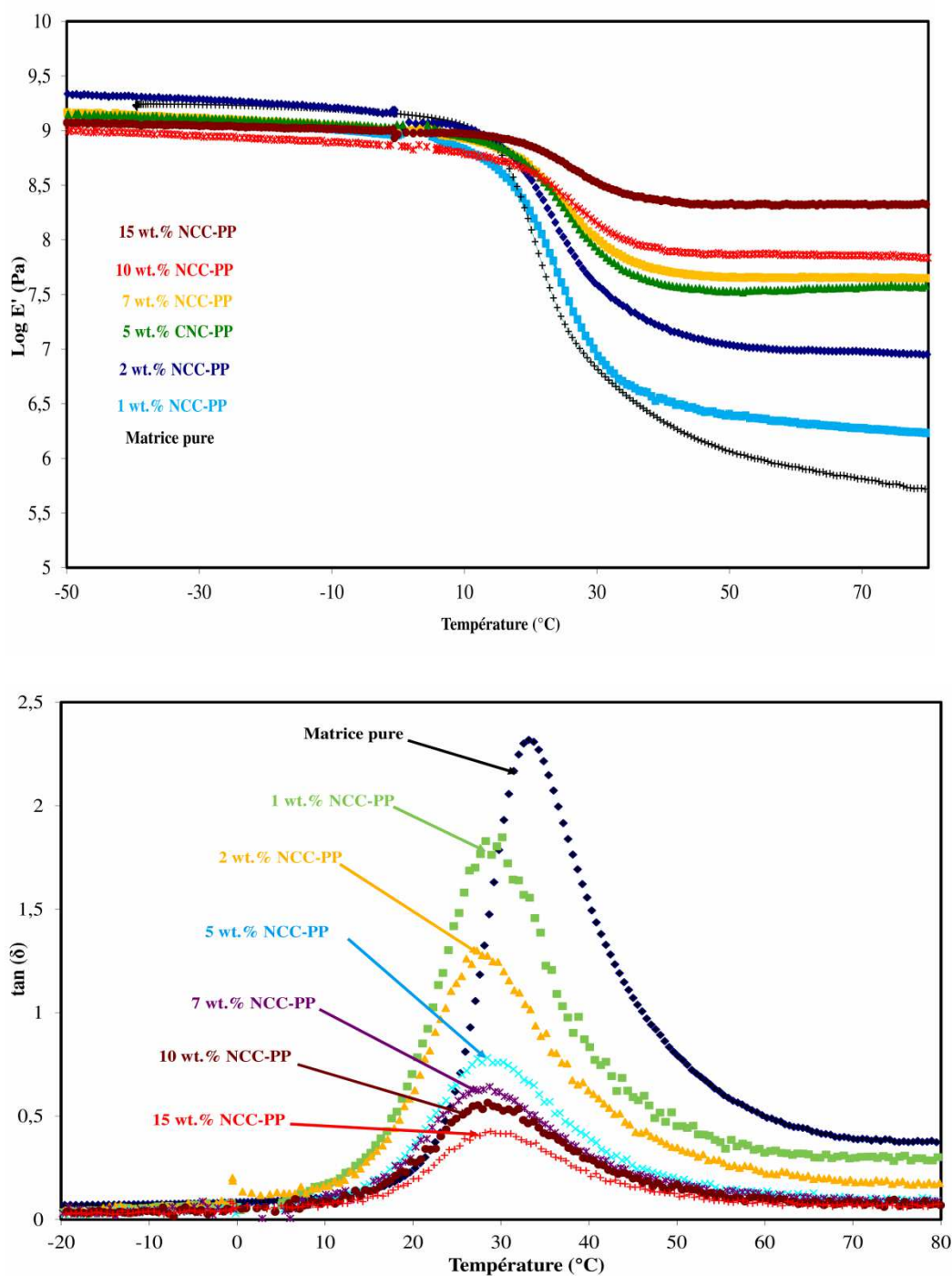


Figure 10. Evolution du logarithme du module de conservation, de la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés à partir de la posidonie pelote.

L'analyse de ces résultats conduit aux remarques suivantes:

- ☞ Comme prévu, la matrice pure poly(S-co-BuA) présente un comportement typique de polymère amorphe. En effet, à basse température le polymère est à l'état vitreux et son module de conservation reste à peu près constant autour de 1 GPa.

- ☞ Lorsqu'on augmente la température, une forte baisse est observée vers 25°C qui correspond à la température de transition vitreuse. Le processus de relaxation est également observé et mis en évidence par un maximum du facteur de perte mécanique à une température d'environ 35°C (Fig.8.b et 8.d).
- ☞ On constate aussi que l'introduction de NCCs (issus de la posidonie feuille ou pelote) se traduit par une diminution de l'amplitude de la relaxation. Ce phénomène est attribué à une diminution du nombre d'entités participant au mécanisme de relaxation et de leur participation à la complaisance du système.
- ☞ Une légère diminution de la température au maximum de $\tan \delta$ est observée pour des taux croissants de NCCs. Ce phénomène ne correspond pas obligatoirement à une diminution de la température de transition vitreuse de la matrice. Il s'agit d'un effet de couplage mécanique bien connu.
- ☞ Au-dessus de T_g , un effet de renforcement significatif des NCCs est observé (Fig. 8 et 9). L'analyse de ces figures montre clairement qu'un effet de renfort plus élevé est observé pour NCC-PF par rapport à NCC-PP. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de percolation mécanique des NCCs. En effet, au-dessus du seuil de percolation, les nanoparticules se connectent et forment un réseau continu rigide relié par liaison hydrogène (Dufresne, 2012).
- ☞ D'autre part, le système de séchage adopté pour nos films, il s'agit d'évaporation avec une faible vitesse d'évaporation, permet d'obtenir des matériaux nanocomposites ayant des propriétés mécaniques de haute performance par rapport à d'autres techniques de séchage. En effet, lors de l'évaporation de l'eau, de fortes interactions entre nanoparticules peuvent s'établir en formant un réseau de percolation rigide et continu de nanoparticules cellulosiques liées par liaison hydrogène. Ce concept a été adapté aux résultats obtenus à partir du modèle classique série-parallèle (modèle de Takayanagi). La comparaison entre les données expérimentales et les valeurs prédites calculées à partir de l'approche de percolation peut être utilisée pour confirmer la bonne dispersion des nanoparticules et valider le phénomène de percolation.
- ☞ Dans ce modèle, et à une température suffisamment élevée, le module d'élasticité du nanocomposite est simplement le produit de la fraction volumique de NCC et du module du réseau percolant (Dufresne, 2012).
- ☞ L'approche de type percolation a été utilisée pour prédire les performances mécaniques des nanocomposites renforcés par NCC-PF et NCC-PP. La fraction

volumique critique au seuil de percolation peut être calculée à partir de la fraction volumique de NCC selon l'équation suivante : $V_{\text{percolation}} = (0,7/(L/d))$. Par conséquent, les NCC-PF, qui présentent un facteur de forme plus élevé que les NCC-PP, présentent un seuil de percolation inférieur à celui de NCC-PP, ce qui pourrait expliquer en partie la différence d'effet de renfort des deux types de nanoparticules. Le seuil de percolation est de 2 vol% pour NCC-PP et 0,93 vol% pour NCC-PF. L'exposant critique de percolation est de 0,4 pour un réseau 3D. Or, il est bien connu que pour des teneurs en NCC élevées, lorsque le réseau de nanoparticules est formé, l'effet de renfort se stabilise et les valeurs de module deviennent similaires, quel que soit le facteur de forme des nanoparticules.

- ☞ Cependant, il a également été montré que la rigidité du réseau percolant de NCCs augmente lorsqu'on augmente le facteur de forme des nanoparticules (Bras et al., 2011) (Figure 11). Ces résultats sont cohérents avec les observations obtenues lorsqu'on compare les propriétés mécaniques du poly (acétate de vinyle) renforcé par des NCCs extraits de coton (facteur de forme = 10) et les NCC de *Tunicine* (facteur de forme = 67) (Shanmuganathan, Capadona, Rowan et Weder., 2010). A partir des résultats montrant l'évolution de la rigidité du réseau en fonction du facteur de forme des NCCs constitutifs (Bras et al., 2011) et des facteurs de forme de NCC-PP(35) et NCC-PF (75), on peut estimer que le module du réseau percolant devrait être d'environ 5 GPa pour NCC-PP et 16 GPa pour NCC-PF.

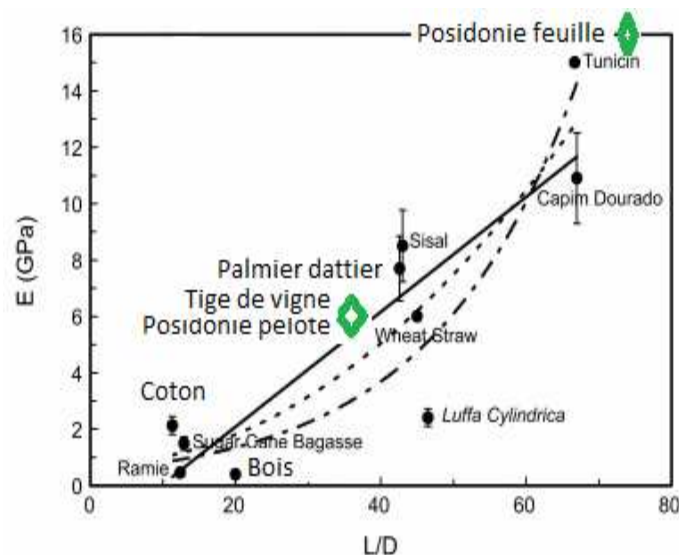


Fig. 11. Evolution du module d'Young des films de NCCs déterminé à partir d'essais de traction en fonction du facteur de forme des NCCs (Bras et al., 2011).

La figure 12 montre la comparaison entre l'évolution expérimentale à 70°C et prédite du module de conservation pour les composites en fonction de la teneur en volume de NCC.

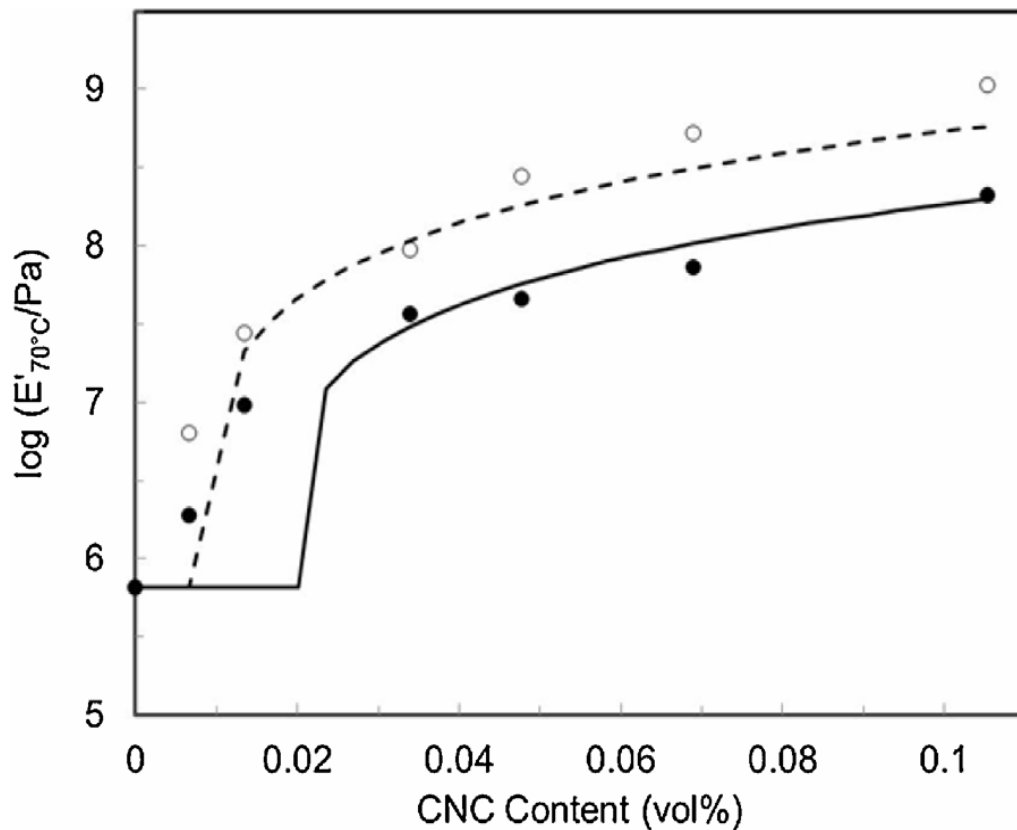
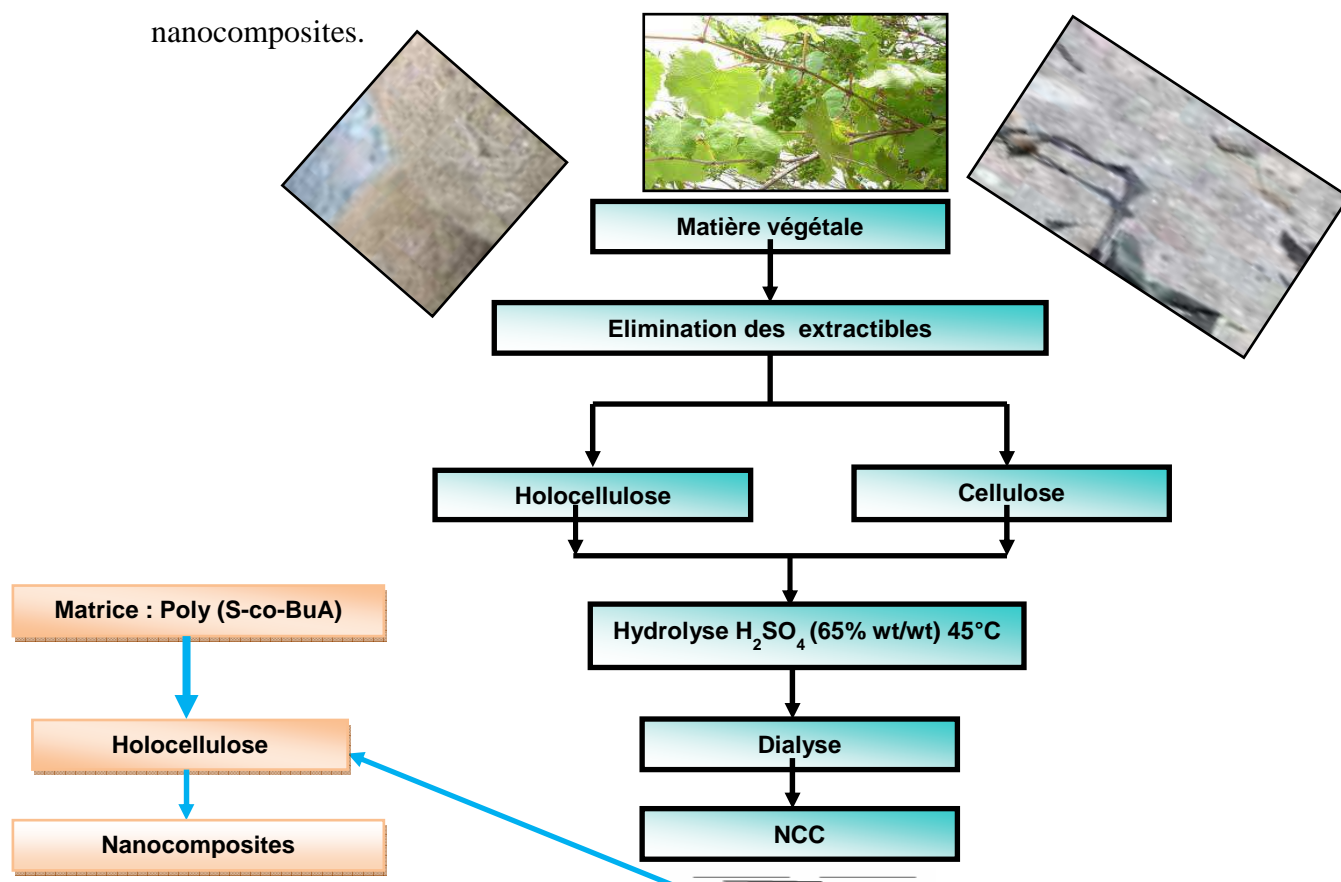


Fig. 12. Evolution du module d'Young à 70 ° C: données expérimentales pour CNC-PP (●) et CNC-PF (○), et données prédites à partir de l'approche de percolation pour CNC-PP (trait plein) et CNC-PF (ligne pointillée).

Au-dessous du seuil de percolation, le module ne peut être estimé à partir du modèle et la valeur correspondant à la matrice pure est adoptée à sa valeur initiale. Il peut être clairement observé d'après cette figure que l'effet de renfort plus important observé pour NCC-PF par rapport à NCC-PP peut être attribué d'une part au plus faible seuil de percolation qui tend à déplacer horizontalement les valeurs de module pour les faibles teneurs en NCCs. De plus, le réseau percolant plus rigide des NCCs de plus haut facteur de forme tend à déplacer verticalement les données vers les valeurs de module plus élevées. D'un point de vue mécanique, il est donc important de tenir compte du facteur de forme élevé des nanoparticules, non seulement parce qu'il diminue le seuil de percolation et la capacité de renfort à des teneurs faibles en NCC, mais aussi parce que la limite de module supérieure, correspondant à des teneurs en NCC élevées, est plus élevée.

Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons pu préparer de façon reproductible des suspensions aqueuses stables et bien dispersées de nanoparticules celluloses à partir de tige de vigne et de posidonie (feuille et pelote). Les nanoparticules de cellulose obtenues ont été caractérisées par diverses techniques, notamment la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Les nanocristaux de celluloses extraites de six qualités de matériaux celluloses, à savoir HPP, HPF, HTV, CPP, CPF et CTV se présentent tous sous la forme de bâtonnets rigides de longueur moyenne et de diamètre moyen variables qui dépendent essentiellement du matériau de départ. En effet, les longueurs des différents nanocristaux se situent entre 280 et 520 nm, alors que leurs diamètres sont d'environ 7 nm. En conséquence, leur facteur de forme varie de 35 à 75. Ces écarts considérables ont permis d'étudier l'effet de ce paramètre sur l'effet de renfort d'une matrice polymère. L'effet de l'incorporation de NCCs issus de la posidonie feuille et pelote dans une matrice de type poly(S-co-BuA) a été étudié. Les propriétés mécaniques augmentent de façon significative au fur et à mesure de l'ajout des nanoparticules. Ce travail démontre donc clairement que l'on peut considérer *Posidonia oceanica* comme une nouvelle source d'éléments de renfort dans des applications nanocomposites.



- Alloin, F., Alessandra D'Apréa, Dufresne, A., El Kissi, N., Bossard, F., 2011. Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation. *Cellulose*, 18, 957–973.
- Angles, M.N., Dufresne, A., 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* 33 (22), 8344–8353.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okana, T., 1999. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal of Wood Science*, 45 (3), 258–261.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142 (1), 75–82.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 2000. Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. *Langmuir*, 16 (6), 2413–2415.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D.G., 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 6 (2), 1048–1054.
- Ben Mabrouk, A., Thielemans, W., Dufresne, A., Boufi, S., 2009. Preparation of poly(styrene-co-hexylacrylate)/cellulose whiskers nanocomposites via mini emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (5), 2946–2955.
- Bendahou, A., 2009, Nouveaux matériaux nanocomposites à base de monocristaux de cellulose et de polymère : relation structure – propriétés, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Bendahou, A., Habibi, Y., Kaddami, H., Dufresne, A., 2009. Physico-chemical characterization of palm from *Phoenix Dactylifera-L*, preparation of cellulose whiskers and natural rubber-based nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3 (1), 81–90.
- Berlitz, S., 2007, Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- Bras, J., Viet, D., Bruzzese, C., Dufresne, A., 2011. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. *Carbohydrate Polymers*, 84 (1), 211–215.
- Cao, X.D., Dong, H., Li, C.M., 2007. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. *Biomacromolecules* 8(3), 899–904.
- Cao, X.D., Habibi, Y., Lucia, L.A., 2009. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of water borne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (38), 7137–7145.
- Chen, Y., Liu, C., Chang, P., Cao, X., Anderson, D., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, 4, 607–615.
- Dufresne, A., 2012. Nanocellulose From Nature to High Performance Tailored Materials. Walter de Gruyter, ISBN: 978-3110254563.

- Dufresne, A., Kellerhals, M.B., Witholt, B., 1999. Trans crystallization in MclPHAs/cellulose whiskers composites. *Macromolecules* 32 (22), 7396–7401.
- Garcia, N.L., De Rodriguez, L., Thielemans, W., Dufresne, A., 2006. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose* 13 (3), 261–270.
- Helbert, W., Cavaille, J.Y., Dufresne, A., 1996. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. 1. Processing and mechanical behavior. *Polymer Composite*, 17 (4), 604–611.
- Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T., Atalla, R.H., 1989. Solid-state CP/MAS carbon-13 NMR study of cellulose polymorphs. *Macromolecules* 22 (7), 3168–3172.
- Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A., 2012. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 93–99.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, S.Y., Dufresne, A., 2012. Effect of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibres. *Cellulose* 19 (3), 855–866.
- Lin, N., Dufresne, A., 2014. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradient sulfation degrees. *Nanoscale*, 6, 5384–5393.
- Liu, D.G., Zhong, T.H., Chang, P.R., Li, K.F., Wu, Q.L., 2010a. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. *Bioresource Technology*, 101 (7), 2529–2536.
- Liu, H.Y., Liu, D.G., Yao, F., Wu, Q.L., 2010b. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresource Technology*, 101 (14), 5685–5692.
- Liu, R.G., Yu, H., Huang, Y., 2005. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* 12 (1), 25–34.
- Martins, M., Teixeira, E., Corrêa, A., Ferreira, M., Mattoso, L., 2011. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. *Journal of Materials Science*, 46, 7858–7864.
- Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., Kim, H.C., Kim, H.Y., Chung, Y.S., Park, W.H., Youk, J.H., 2005. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340 (15), 2376–2391.
- Orts, T., Godbout, L., Marchessault, R.H., Revol, J.F., 1998. Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: a small angle neutron scattering study. *Macromolecules* 31, 5717–5727.
- Roman, M., & Winter, W. T. (2004). Effect of sulphate groups from sulphuric acid hydrolysis on the thermal degradation behaviour of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5, 1671–1677.
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N.M., 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44, 2489–2498.

Shanmuganathan, K., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., 2010. Bio-inspired mechanically-adaptive nanocomposites derived from cotton cellulose whiskers. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 180–186.

Siqueira, G., 2010, Mise en œuvre et caractérisation thermomécanique de bionanocomposites polymères renforcés par de la cellulose microfibrillée et des whiskers de cellulose, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, France.

Teixeira, E., Curvelo, A., Correa, A.C., Marconcini, J.M., Glenn, G.M., Mattoso, L.H.C., 2012. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly(lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 37, 61–68.

Nanofibrilles de cellulose: préparation et caractérisation -
Application dans le domaine des nanocomposites

Nanofibrilles de cellulose: préparation et caractérisation - Application dans le domaine des nanocomposites

I. Introduction	P143
II. Préparation et caractérisation de NFCs issues de la posidonie et de la tige de vigne	P145
III. Effet du traitement d'oxydation sur la production de suspensions de nanofibrilles de issues de la posidonie (NFC-P2, feuille et pelote)- Aspect rhéologique	P154
III.1. Mesures d'oscillations	P159
III.2.Mesures de viscosité apparente	P162
IV. Application : Deuxième voie de valorisation des déchets cellulosique pour produire des nanocomposites	P165
Références	P173

I. Introduction

Aujourd'hui, on assiste à un intérêt considérable pour le développement de produits à forte valeur ajoutée à partir de ressources renouvelables. De nombreuses études examinent l'utilisation de plantes annuelles et de déchets non ligneux qui présentent une nouvelle voie pour produire des fibres (Aguir et al., 2006, 2007; Belgacem et al., 1986; Ben Douissa et al., 2013; Ncibi et al., 2008; Khiari et al., 2010), des papiers, des panneaux de particules et des non-tissés pour la fabrication de papier et d'emballage (Mansouri et al., 2012; Youssef et al., 2012). Ces matériaux présentent également une opportunité pour répondre à certaines exigences dans le domaine pharmaceutique, telles que la fabrication de compresses, pansements, bandages, médicaments, etc. (Hebeish et al., 2013), et pour la préparation de matériaux innovants, tels que les bio(nano)composites (Dufresne, 2012). Ces stratégies ont été déjà appliquées dans différents pays afin de valoriser les déchets lignocellulosiques et satisfaire la large demande de fibres cellulosiques (Antunes et al., 2000; Abrantes et al., 2007; Cordeiro et al., 2004; Dutt et al., 2005, 2008; Chia et al., 2008; Rosli et al., 2003; Hedjazi et al., 2008; Belgacem et al., 1986; Khiari et al., 2010, 2011).

Par ailleurs, au cours de la dernière décennie, la préparation et la caractérisation de nanocellulose a gagné beaucoup d'intérêt. Les nanofibrilles de cellulose (NFC) ont fait l'objet

de plusieurs travaux de recherche intenses. En fait, il s'agit d'un nanopolymère naturel prometteur qui pourrait être potentiellement utilisé par différentes industries, par exemple pour des applications biomédicales (Siro et Plankett, 2008). Depuis les années 1980, lorsque Turbak et al. (1983) et Herrick et al. (1983) ont rapporté la préparation de suspension de nanofibrilles de cellulose de bois en utilisant un homogénéisateur haute pression, un nombre exponentiel de travaux scientifiques ont été accomplis concernant l'extraction et la caractérisation de NFCs en utilisant divers procédés tels que l'homogénéisateur haute pression (Alila et al., 2013; Andresen et al., 2006; Andresen et Stenius, 2007; Bettaieb et al., 2015; Djafari Petroudy et al., 2014; Erksen et al., 2008; Nakagaito et Yano, 2004; Rezayati Charani et al., 2013; Stenstad et al., 2008; Syverud et Stenius, 2009; Winuprasith et Supphantharika, 2013; Zhang et al., 2012), le microfluidiseur (Bendahou et al., 2010), l'ultra-broyeur/traitement de raffinage (Abe et al., 2007 Abe et Yano, 2009; Hassan et al., 2012; Iwamoto et al., 2005, 2008; Jang et al., 2013; Nechyporchuk et al., 2015a; Subramanian et al., 2008), le broyage cryogénique (Chakraborty et al., 2005; Janardhnan et Sain, 2006), et l'ultrasonication (Zhao et al., 2007).

Pour tous ces procédés, une consommation d'énergie élevée est requise. Au cours de la dernière décennie, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur l'exploration de nouvelles méthodes rentables pour la production de NFCs. Les études ont également été menées sur diverses matières premières cellulosiques et les propriétés des nanofibrilles ont été étudiées. Dans ce contexte, Saito et al. (2006) ont présenté un procédé innovant pour faciliter la préparation des NFCs. Cette méthode consiste en un prétraitement des fibres en utilisant le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO). Au cours de la réaction d'oxydation de nombreux paramètres doivent être optimisés afin d'obtenir un degré de fibrillation important (Delattre et al., 2015).

Au cours de chapitre, nous nous focaliserons sur la préparation de NFCs issues de la posidonie feuille et pelote, ainsi que de la tige de vigne. Divers procédés ont été testés et l'utilisation des NFCs produites comme nanorenforts a été évaluée. Le tableau 1 récapitule les différentes démarches abordées et indique pour chacune les techniques de caractérisations appliquées pour les NFCs isolées.

Tableau I. Les différentes qualités de NFCs préparées à partir de la tige de vigne et de la posidonie ainsi que les caractérisations et applications.

		NFC-P1	NFC-P2	NFC-P3
Prétraitement	Mécanique : PFI			
	Chimique : TEMPO		pH = 10-11	pH = 5-6
Système de défibrillation	Broyeur (Massuko)			
	homogénéisateur			
Applications	Nano papier			
Caractérisations	Propriétés morphologiques (AFM, MET)			
	Propriétés optiques (UV)			
	Propriétés spectroscopiques (IR)			
	Propriétés rhéologiques			
	Indice de cristallinité			

II. Préparation et caractérisation de NFCs issues de la posidonie et de la tige de vigne

Au cours de ce travail, diverses qualités de suspensions de NFCs issues de la tige de vigne et de la posidonie (pelote et feuille) ont été préparées par trois procédés que nous nommerons **NFC-P1**, **NFC-P2** et **NFC-P3**. Nous rappelons brièvement les étapes de ces procédés.

- **NFC-P1** : L'holocellulose issue de la posidonie et de la tige de vigne a tout d'abord subi un traitement de raffinage à l'aide d'un PFI, suivi d'un traitement mécanique de défibrillation avec le broyeur Massuko.
- **NFC-P2** : Ces NFCs ont été produites après avoir fait subir à l'holocellulose utilisée comme matériau de départ un traitement d'oxydation en utilisant le radical TEMPO (pH=10-11) suivi d'un traitement mécanique de défibrillation avec le broyeur Massuko.
- **NFC-P3** : Au cours de ce procédé, le prétraitement d'oxydation avec le radical TEMPO a été utilisé (pH=5-6) et les NFCs ont été obtenues après avoir fait subir à l'holocellulose oxydée un traitement avec l'homogénéisateur.

Tableau II. Nombre de passages, degré d'oxydation et degré de fibrillation des NFCs préparées avec divers procédés.

	NFC-P1			NFC-P2			NFC-P3		
	HPF	HPP	HTV	HPF	HPP	HTV	HPF	HPP	HTV
Nombre de passages	88	80	74	5	5	5	5	5	5
Degré d'oxydation	-	-	-	69	70	70	73	75	78
Degré de fibrillation	58	62	64	68	75	76	58	73	75

D'après ce tableau, on constate bien que les suspensions préparées en appliquant les procédés 2 et 3 présentent de meilleurs rendements en termes de nombre de passages et de degré de fibrillation, quelle que soit la matière de départ. Ceci est en accord avec les résultats mentionnés par Dufresne (2012). Il est à rappeler que la production de NFC nécessite une énorme quantité d'énergie, environ 27000 kWh par tonne, afin d'obtenir des gels de NFC à partir d'une suspension de pâte sulfite avec une teneur élevée en hémicellulose (Lindström et al., 1988). En revanche, la fonctionnalisation des fibres de cellulose issues de la posidonie ou de la tige de vigne par introduction de charges superficielles constitue une approche intéressante pour réduire la consommation d'énergie. Le tableau III illustre bien la diminution drastique de la quantité d'énergie consommée que l'on observe lors du traitement d'oxydation TEMPO par rapport à l'utilisation du traitement PFI ou enzymatique.

Tableau III. Valeurs d'énergie requise pour la production de NFC par défibrillation à l'homogénéisateur.

Prétraitement	Type de pâte	Energie nécessaire (kWh.t ⁻¹)	Référence
Aucun	kraft	12 000 – 70 000	Eriskien et al., 2008
Aucun	sulfite	27 000	Lindström et al., 2009
Carboxyméthylation (DS=0.1)	Kraft / sulfite	500	Iwamoto et al., 2007
Raffinage	Sulfite	1 500	Iwamoto et al., 2007
Enzymatique	Sulfite	1500	Iwamoto et al., 2007

Dans notre cas, la consommation d'énergie pendant la phase de fibrillation est proportionnelle au nombre de passages : elle est plus importante dans le cas du PFI que dans le cas où les fibres ont subi un prétraitement chimique.

La figure 1 présente la courbe de transmittance des différentes suspensions de NFC obtenues par le procédé 3. On constate clairement que plus le degré d'oxydation des fibres est élevé, plus la transmittance de la suspension de NFC est importante, et donc le gel devient de plus en plus transparent. Par exemple, NFC-P3-TV (78%) possède un degré d'oxydation plus élevé que NFC-P3-PF (70%) et la transmittance suit le même comportement. De plus, nous constatons également que le taux de transmittance est inférieur à 60 %, ce qui peut s'expliquer entre autre par la présence de particules non fibrillées responsables du phénomène de diffusion de la lumière (diffusion de MIE). Par ailleurs, les transmittances les plus élevées sont observées pour les NFCs issues de la tige de vigne, ces dernières ayant un degré de fibrillation plus élevé par rapport à NFC-P3-PP et NFC-P3-PF. Nous constatons également que NFC-P3 issues de PP et TV montrent une forte dépendance de la transmittance vis-à-vis de la longueur d'onde (une valeur de transmittance faible pour les faibles longueurs d'onde) en comparaison avec le gel issu de PF. Ceci est une indication supplémentaire de la taille de NFC-PP et NFC-TV dont la fraction de nanofibrilles est supérieure par rapport à NFC-PF. En effet, pour des nanoparticules de section carrée inférieure à 50 nm, la diffusion de la lumière est inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde $I \propto 1/\lambda^4$ (Ganikhanov et al., 2006).

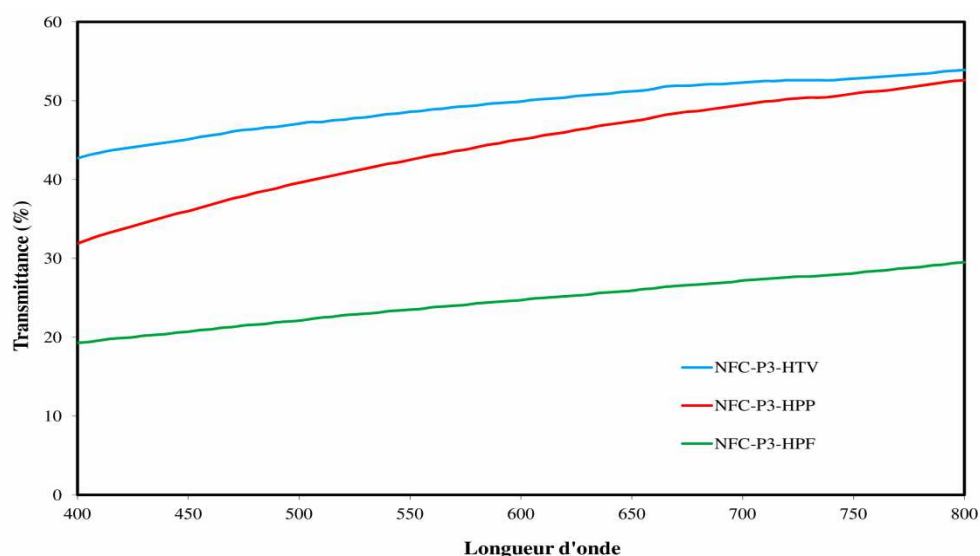


Figure 1. Spectres de transmittance visible des suspensions de NFC obtenues par le procédé 3.

Les différentes NFCs préparées par les divers procédés ont été étudiées par FTIR. Les spectres obtenus, par série de procédé, présentent la même allure générale avec la même attribution des bandes.

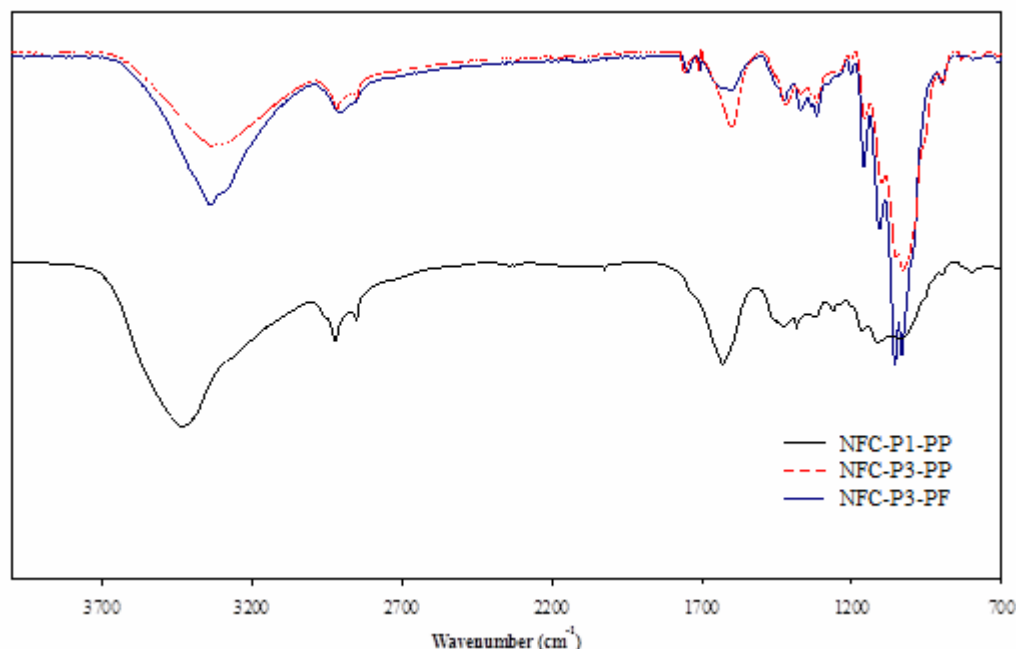


Figure 2. Spectres FT-IR de NFC-P1-PP, NFC-P3-PP et NFC-P3-PF.

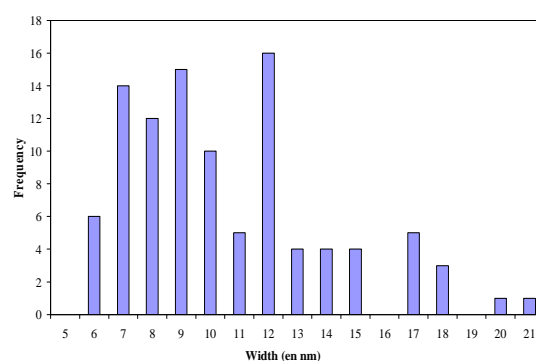
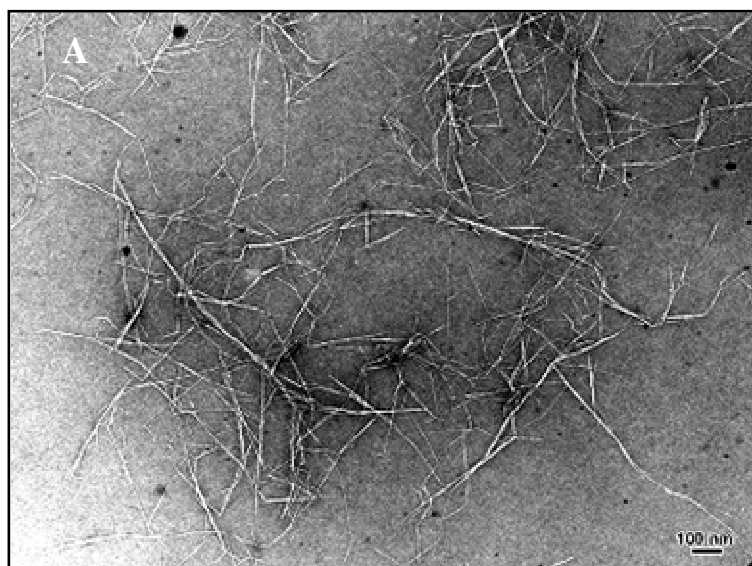
La figure 2 montre à titre d'exemple les spectres FTIR de NFC issue de la posidonie pelote obtenue par les procédés 1 et 3. Les spectres présentent un profil typique de la cellulose. Ainsi, trois pics caractéristiques sont présents : la bande large à 3340 cm^{-1} due aux groupements hydroxyles, deux bandes à 1420 cm^{-1} et 1319 cm^{-1} attribuables aux vibrations d'élongation des groupements $-\text{CH}_2$ et la présence d'une nouvelle bande pour le spectre de NFC-P3-PP vers 1710 cm^{-1} (qui est absente dans le cas de NFC-P1-PP) relative aux fibres oxydées ce qui confirme l'oxydation des groupements hydroxyles à la surface des fibres de cellulose en groupements carboxyliques.

Cependant, d'autres signaux sont présents. Certains correspondent à la présence d'hémicelluloses résiduelles. Ces impuretés sont clairement observées dans les cas de NFC-P1-PP. Le tableau (IV) suivant récapitule les différentes bandes déduites de ces analyses.

Tableau IV. Tableau récapitulatif des différentes bandes associées aux spectres FTIR.

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupelement relatif
Groupelements caractéristiques de la cellulose	3410	Vibration d'élongation des OH
	2900	Elongation des groupements C-H
	1630	H ₂ O adsorbée en surface
	1160	Elongation C-O-C antisymétrique
	1107	Elongation cycle antisymétrique
	1232	Elongation de C-O des groupements aryle
Groupelements caractéristiques des hémicelluloses	1732	Elongation de C=O des groupements acétyles et esters uroniques
	1600	C=O xylanes
Cellulose oxydée par TEMPO	1710	C=O acides carboxyliques

Dans ce qui suit, nous examinerons les caractéristiques morphologiques des NFCs produites à partir de la posidonie pelote, de la posidonie feuille et de la tige de vigne par des observations MET (Fig.3).



Longueur moyenne (100 mesures): 752 nm

Diamètre moyen (100 mesures): 10.12 nm

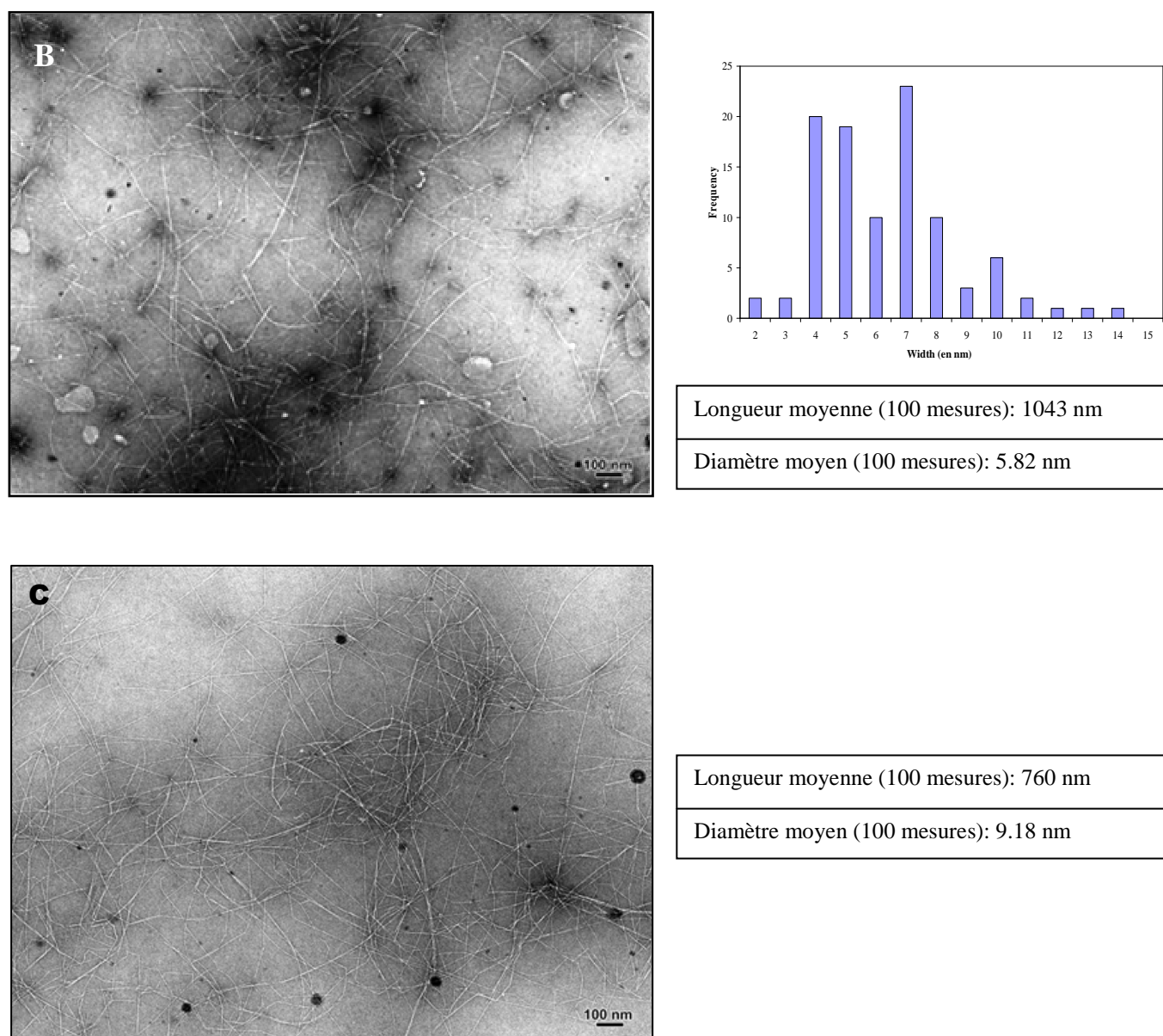


Figure 3. Observation en MET d'une suspension de nanofibrilles de cellulose obtenue en utilisant le procédé 3 pour (A) NFC-P3-PP (A), (B) NFC-P3-PF et (C) NFC-P3-TV.

L'observation a révélé des fibrilles de taille nanométrique avec une large distribution à la fois en largeur et en longueur. Les dimensions des nanofibrilles correspondantes ont été évaluées par analyse d'image numérique (Image J) de micrographies MET en utilisant un minimum de 90 nanofibrilles. Ces analyses indiquent une distribution de largeur des nanofibrilles allant de 5 à 21 nm pour NFC-PP, de 2 à 15 nm pour NFC-PF et de 5 à 18 nm pour NFC-TV. Ainsi les fibrilles sont bien individualisées et elles possèdent une largeur de

l'ordre de 5-10 nm. D'autre part, les fibrilles plus grandes sont probablement constituées de faisceaux de fibrilles liées par des liaisons d'hydrogène.

Le tableau V regroupe les paramètres géométriques et l'indice de cristallinité des différents gels préparés par le procédé 3. On constate que le facteur de forme des NFCs issues de la posidonie feuille est nettement supérieur à celui obtenu dans les cas de NFC-P3-PP et NFC-P3-TV. Cette différence est due principalement à l'origine des matériaux étudiés. Regardons maintenant l'indice de cristallinité des NFCs qui est un paramètre aussi important, qui va affecter la rigidité du réseau formé après évaporation de l'eau. Dans ce but, nous avons réalisé une analyse par diffraction des rayons-X sur les NFCs obtenues.

Table V. Paramètres géométriques et indice de cristallinité (C_I) des NFCs obtenues en utilisant l'homogénéisation haute pression et l'oxydation TEMPO.

	NFC-P3		
	HPF	HPP	HTV
Diamètre (nm)	2-15	5-21	5-18
Longueur (nm)	1043	752	760
Facteur de forme	70-520	36-150	42-152
C_I (%)	52,94	63,55	64,12

Nous constatons que les valeurs de cristallinité semblent réduites mais de toute façon nettement supérieures aux valeurs des matériaux d'origine. Par ailleurs, il est à noter aussi que la posidonie pelote et la tige de vigne présentent des caractéristiques très proches, malgré la différence d'origine. De plus, les caractéristiques des NFCs issues des deux constituants de la posidonie, à savoir la pelote et les feuilles sont distinctes.

Le tableau VI résume les valeurs des diamètres des NFCs obtenues pour diverses origines de matériaux. Nous constatons que le facteur de forme de NFC-PP et NFC-TV est typiquement dans la gamme des valeurs généralement observées dans le cas de plantes annuelles (Dufresne, 2012). Ces observations sont similaires à celles rapportées par exemple pour la betterave à sucre (Azizi Samir et al., 2004; Dinand et al., 1996, 1999; Dufresne et al., 1997), la pulpe de pomme de terre (Dufresne et al., 2000), les algues (Imai et al., 2003), la

figue de Barbarie (Habibi et al., 2009), le chanvre (Wang et al., 2007), le rachis de palmier dattier (Bendhaou et al., 2010), et bien d'autres sources. Toutefois, dans le cas de NFC-PF, la morphologie est similaire à la tunicine (Dufresne, 2012) qui présente un diamètre faible et une grande longueur. Dans tous les cas le facteur de forme élevé de la NFC obtenue à partir de posidonie feuille indique que ces structures présentent un comportement mécanique prometteur.

Table VI. Largeur de NFCs obtenues en utilisant l'homogénéisation haute pression et l'oxydation TEMPO.

Matériaux de départ	diamètre (nm)	Référence
Rachis de bananier	5-60	Zuluaga et al., 2009
Blé	5-60	Dufresne, 2012
Rachis de palmier dattier	5-10	Bendahou et al., 2010, 2009
Figue de Barbarie	5	Malainine et al., 2005
Bois	10-90	Jonoobi et al., 2011
Sisal	52±15	Siqueira et al., 2010b
Chanvre	10-90	Jonoobi et al., 2009
Tunicine	3-20	Saito et al., 2006
Coton	3-5	Saito et al., 2006
Pomme de terre	5	Dufresne et al., 2000
Maïs	5-20	Rondeau-Mouro et al., 2003
Cellulose bactérienne	3-100	Saito et al., 2006
Pâte de kraft	3-4	Fukuzumi et al., 2009
Bagasse	30	Bhattacharaya et al., 2008

L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement des suspensions de NFC obtenues par le procédé 3 et issues de la posidonie pelote, posidonie feuille et tige de vigne est représentée sur la figure 4.

D'après cette figure, on constate bien qu'un comportement rhéo-fluidifiant est observé pour les différentes suspensions de NFC-P3. En effet, la viscosité diminue avec une augmentation de la vitesse de cisaillement. Par exemple, la viscosité du gel de NFC-P3-PP diminue de 225 à 15 Pa.s environ lorsque la vitesse de cisaillement varie de 0,1 à 2 s⁻¹. C'est un comportement typique des suspensions de NFCs (Agoda-Tandjawa et al., 2010; Lasseuguette et al., 2008;

Iotti et al., 2011; Nechyporchuk et al., 2014). Par ailleurs, nous observons aussi que le comportement de NFC-P3-TV est similaire à celui de posidonie pelote. Ce type de comportement rhéologique a été expliqué par les propriétés hydrodynamiques de la répartition des charges sur les nanofibrilles de cellulose et le facteur de forme. En effet, la présence de groupes carboxyliques ionisés sur la surface des nanofibrilles génère une double couche électrique qui entoure les nanofibrilles et qui empêche les nanofibrilles de s'agréger sous l'action principalement des liaisons de type hydrogène et/ou des interactions de Van der Waals. Lors de l'application d'un taux de cisaillement, le réseau de nanofibrilles subi une rupture progressive et les nanofibrilles élémentaires commencent s'orienter dans le sens du cisaillement ce qui conduit à leur désenchevêtrement. Par conséquent, la résistance à l'écoulement diminue ainsi que la viscosité. Ceci pourrait expliquer la forte baisse des valeurs de viscosité des gels de NFC produits.

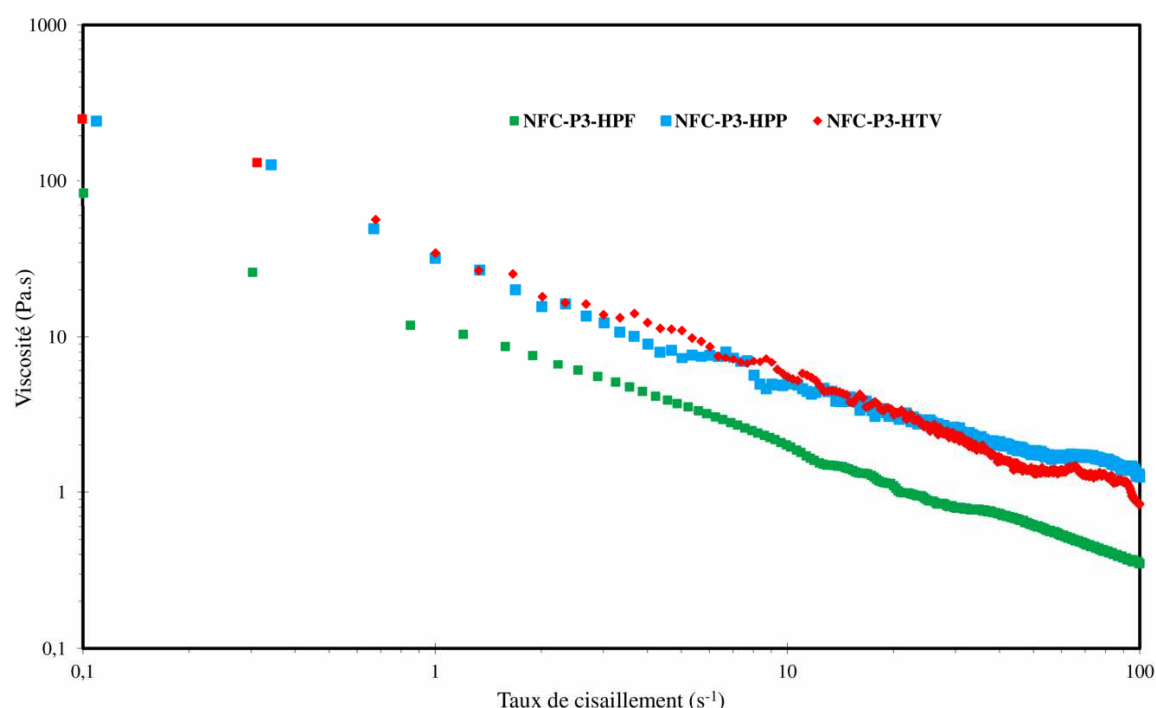


Figure. 4. Viscosité en fonction du taux de cisaillement du gel NFC-P3
(la concentration de la suspension est égal à 1,5 % en poids).

Afin d'approfondir cet étude rhéologique, nous présenterons dans ce qui suit l'effet de la concentration de NaOCl utilisé durant le traitement d'oxydation sur la production de suspensions de nanofibrilles de cellulose issue de la posidonie feuille et pelote et leur comportement rhéologique. Le procédé 2, qui consiste à utiliser le système TEMPO/NaClO/NaBr suivi d'un traitement au broyeur Massuko, a été choisi.

III. Effet du traitement d'oxydation sur la production de suspensions de nanofibrilles de issues de la posidonie (NFC-P2, feuille et pelote)- Aspect rhéologique

Les propriétés rhéologiques des suspensions de NFCs ont été étudiées à partir des années 1980 (Herrick et al., 1983; Turbak et al., 1983). Les caractéristiques en écoulement de dispersions de NFCs isolées de diverses matières premières ont été examinées, à savoir feuillus (Chen et al., 2013, Karppinen et al., 2012, Pahimanolis et al., 2011, Saarinen et al., 2009; Saito et al., 2007), résineux (Pääkkö et al., 2007; Nechyporchuk et al., 2014), betterave (Agoda-Tandjawa et al., 2010; Lowys et al., 2001), et kenaf (Charani et al., 2013). Ces études ont montré que de telles suspensions possèdent des propriétés analogues à un gel ($G' \gg G''$) à des concentrations faibles, par exemple à 0,125wt.% (Pääkkö et al., 2007, Saito et al., 2007). Par ailleurs, d'autres paramètres ont été étudiés, notamment l'effet de la concentration en NFC, ainsi que le pH sur les propriétés rhéologiques (Charani et al., 2013, Chen et al., 2013; Pääkkö et al., 2007). Agoda-Tandjawa et al. (2010) et Iotti et al. (2011) ont décrit le comportement rhéologique des suspensions de NFCs et ils ont observé un comportement rhéofluidifiant lorsque celles-ci sont soumises à un gradient de cisaillement. Ce phénomène a été attribué à des changements structuraux des NFCs lors de l'augmentation du taux de cisaillement. Les observations réalisées lors de la phase d'écoulement ont montré que ce comportement pourrait être attribué à des changements de structure des floculats de NFC (Karppinen et al., 2012). Toutes les études mentionnées ci-dessus montrent que les NFCs se comportent comme un réseau enchevêtré complexe. Dans cette étude, différentes qualités de NFCs ont été préparées par oxydation TEMPO en utilisant diverses concentrations de NaClO suivi d'un traitement au broyeur Massuko. Ces suspensions de NFCs ont été examinées pour déterminer le niveau de fibrillation. Les mesures rhéologiques ont aussi été réalisées dans le contexte d'étudier les changements structuraux des suspensions de NFCs produites causés par l'augmentation de la concentration en oxydant.

La figure 5 illustre le comportement des diverses suspensions de nanofibrilles de cellulose préparées à partir de la posidonie pelote et feuille par un traitement d'oxydation TEMPO à différents degrés d'oxydation suivi par un traitement au broyeur Masuko.

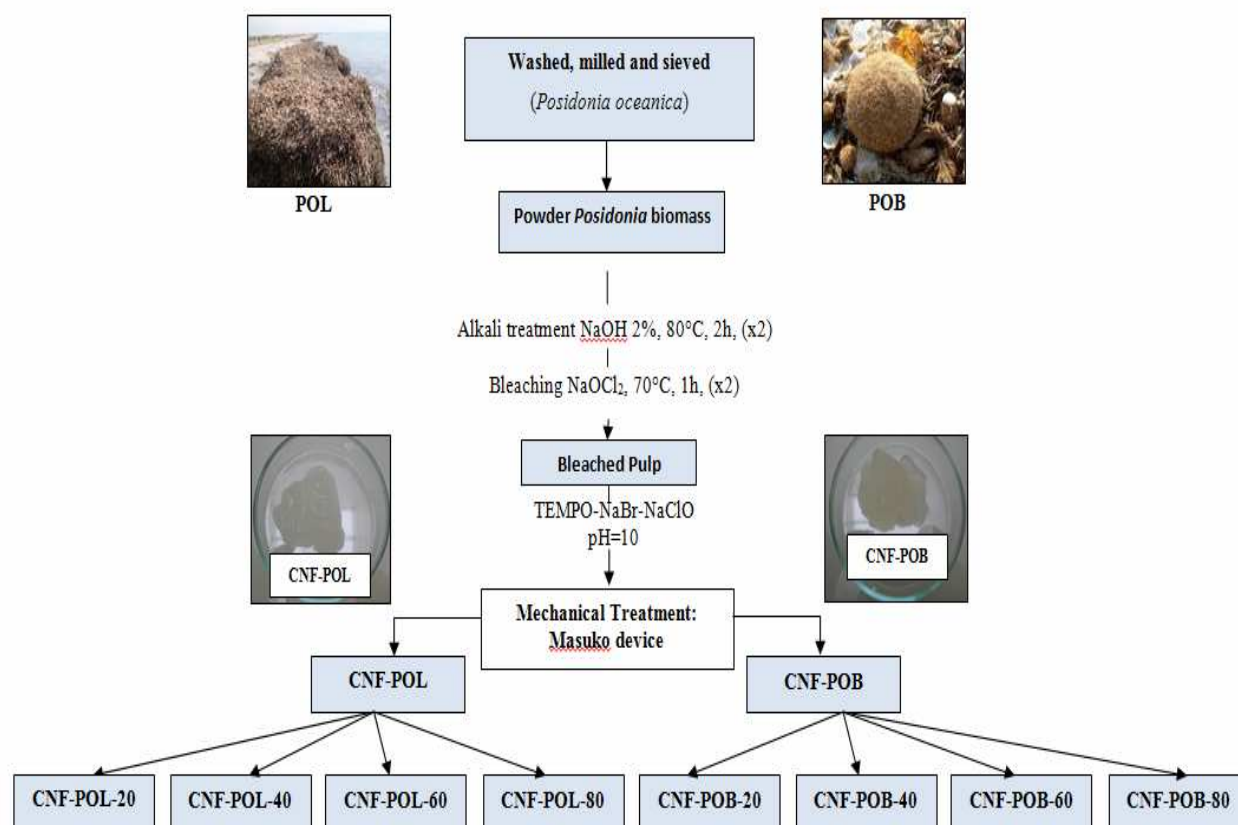


Figure 5. Les différentes étapes permettant la préparation des NFCs.

Le tableau VII résume les différentes conditions utilisées pour préparer les NFCs. 25 g de H-PP ou H-PF ont été dispersés dans 2500 ml d'eau distillée. Le radical TEMPO (0,1 mmole de TEMPO pour 1 g de fibres de cellulose) et le bromure de sodium (1 mmole de NaBr pour 1 g de fibres de cellulose) ont été ajoutés après stabilisation du pH à une valeur de 10. Une quantité contrôlée d'hypochlorite de sodium NaClO (1,55 à 6,22 mmole de NaClO par gramme de cellulose) a été introduite goutte à goutte de façon à maintenir le pH à 10 par addition de soude (0,5 mol.l⁻¹). La réaction a été maintenue sous agitation mécanique jusqu'à ce qu'il n'y ait aucune diminution du pH (temps de réaction de 2 h environ). A la fin de la réaction d'oxydation, 100 ml d'éthanol ont été ajoutés et les fibres modifiées obtenues ont été filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau déionisée. Après le traitement d'oxydation, les fibres modifiées ont été dispersées dans l'eau à une concentration de 2% en poids. Ensuite, un traitement de défibrillation au broyeur Massuko a été réalisé à 2500 tours par minute et un nombre de passages suffisant pour l'obtention d'un gel a été adopté. Afin d'étudier l'impact de la variation de la concentration en NaClO utilisé pour l'étape d'oxydation sur le comportement rhéologique des dispersions obtenues, NFC-PP et NFC-PF ont été concentrés à

2% en utilisant une centrifugeuse Sigma 6-16KS fonctionnant à 10000 rpm pendant 30 min. La teneur en matière sèche a été mesurée par gravimétrie, puis les NFCs obtenues ont été redispersées dans de l'eau distillée à la concentration souhaitée. Tous les échantillons ont ensuite été stockés dans un réfrigérateur à 4°C puis pendant une nuit à température ambiante (~ 25°C) avant d'effectuer les mesures rhéologiques. La concentration a été fixée à 2 % en poids.

Tableau VII. Caractéristiques des NFCs produites en utilisant le procédé 2.

Echantillon	Concentration en NaClO	Teneur en groupes carboxyle ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Nombre de passes	Taux de fibrillation (%)
NFC-PF-20	1,55	250	25	42
NFC-PF-40	3,11	450	20	58
NFC-PF-60	4,66	550	10	70
NFC-PF-80	6,22	650	6	76
NFC-PP-20	1,55	350	30	54
NFC-PP-40	3,11	575	8	70
NFC-PP-60	4,66	600	6	72
NFC-PP-80	6,22	700	5	82

L'analyse des données reportées dans le tableau VII conduit à formuler les conclusions suivantes :

- (i) La teneur en groupes carboxyle varie de 250 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ à 650 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ dans le cas de la posidonie feuille (PF) et de 350 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ à 700 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ dans le cas de la posidonie pelote (PP). Cette différence pourrait s'expliquer par la variation de la concentration en NaClO utilisée durant la réaction d'oxydation.
- (ii) De manière identique, le taux de fibrillation varie de 42 à 76% pour NFC-PF et de 54 et 82% pour NFC-PP.
- (iii) Il est à signaler aussi que le nombre de passages à travers le dispositif de défibrillation est diminué au fur et à mesure que le taux d'oxydation augmente.

- (iv) Comme prévu, le taux de charges carboxylique et le taux de fibrillation les plus élevés ont été obtenus pour les fibres qui ont été oxydées avec la concentration en NaClO la plus élevée (échantillons NFC-PF-80 et NFC-PP-80). Ce résultat est indépendant de la matière première utilisée. Ces observations ont été aussi rapportées par plusieurs chercheurs (Dufresne, 2012; Saito et Isogai, 2004). Ceci pourrait être attribué aux groupes hydroxyle primaires C6 de la cellulose qui ont été sélectivement convertis en groupes carboxylate au cours de la réaction d'oxydation TEMPO (Saito et al., 2006, Saito et Isogai., 2004; Shibata et Isogai, 2003). De ce qui précède, il apparaît que l'oxydation TEMPO facilite le processus de défibrillation, ce qui se traduit entre autre par la réduction du nombre de passages nécessaire à la défibrillation. Par conséquent, une réduction significative du nombre de passages dans le broyeur a été observée après chaque prétraitement chimique (Dufresne, 2012).

Les analyses morphologiques des différentes NFC-PF et/ou NFC-PP sont regroupées sur la figure 6. Les observations MET montrent que les fibrilles sont à l'échelle nanométrique. Les dimensions des nanofibrilles de cellulose ont été évaluées par analyse d'image numérique (Image J). 100 mesures ont été réalisées et celles-ci montrent que les nanofibrilles de cellulose ont un diamètre allant de 5 à 21 nm dans le cas de NFC- PP et de 2 à 15 nm pour NFC- PF. Les nanofibrilles semblent bien individualisées, sauf pour NFC-PF-20 où certains éléments non fibrillés sont observés. Ceci pourrait s'expliquer par la faible teneur en charges carboxylique qui limite par conséquent le taux de fibrillation. Cette observation est en accord avec les résultats montrant que la teneur minimum en charges carboxylique nécessaire à une bonne fibrillation doit être de l'ordre de $300 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (Bettaieb et al., 2015; Besbes et al., 2011; Dufresne, 2012). De plus, il est important de noter que l'oxydation facilite le processus de fibrillation dans la mesure où elle empêche le colmatage de l'appareil.

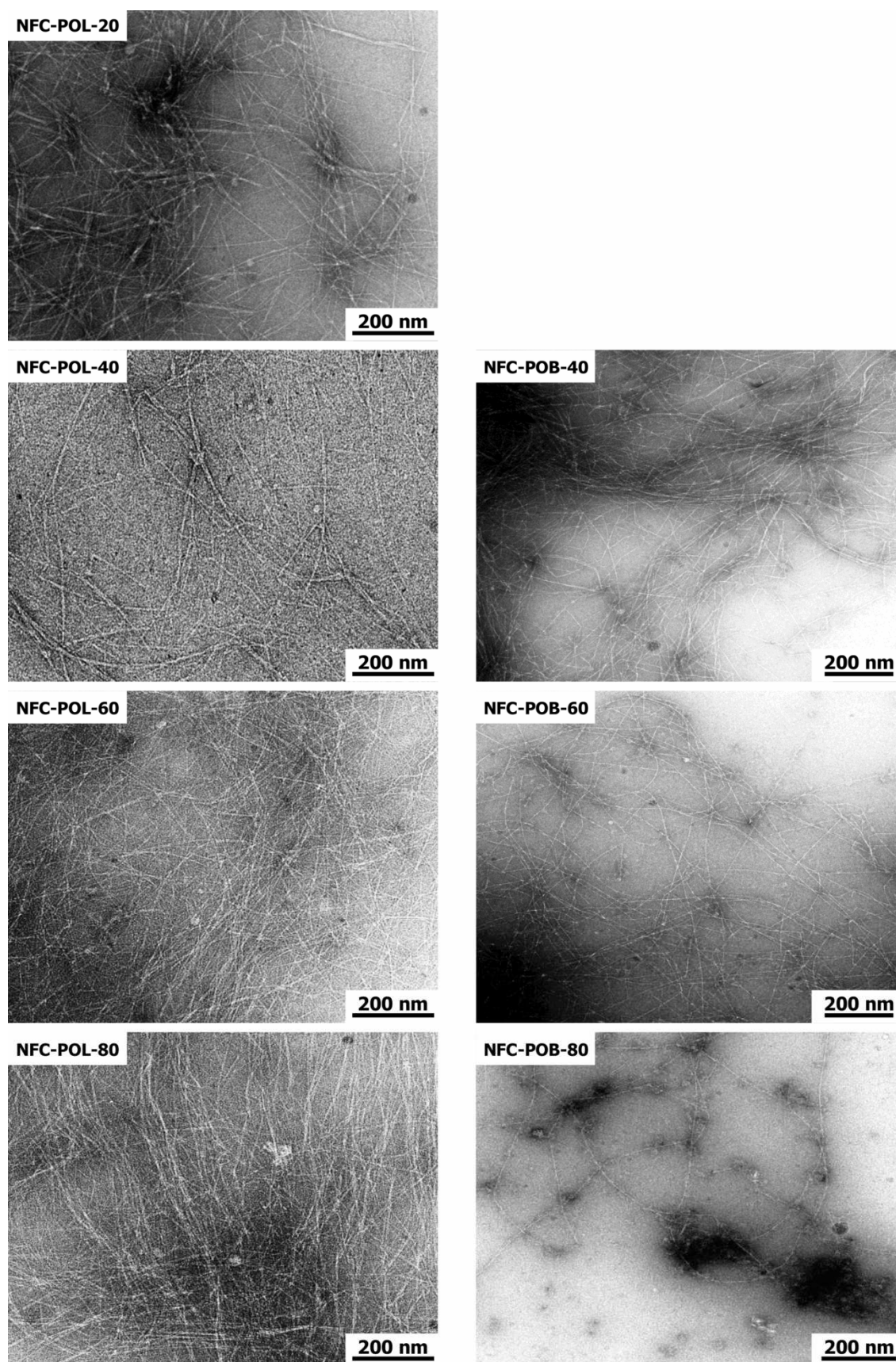


Figure 6. Micrographies MET de NFCs avec différents degrés d'oxydation.

Dans ce qui suit, le comportement rhéologique des différentes suspensions de NFCs préparées sera discuté.

III.1. Mesures d'oscillations

Les propriétés viscoélastiques des suspensions de NFCs de posidonie feuilles préparées avec différents degrés d'oxydation en faisant varier la concentration en NaClO sont illustrées sur la figure 7.

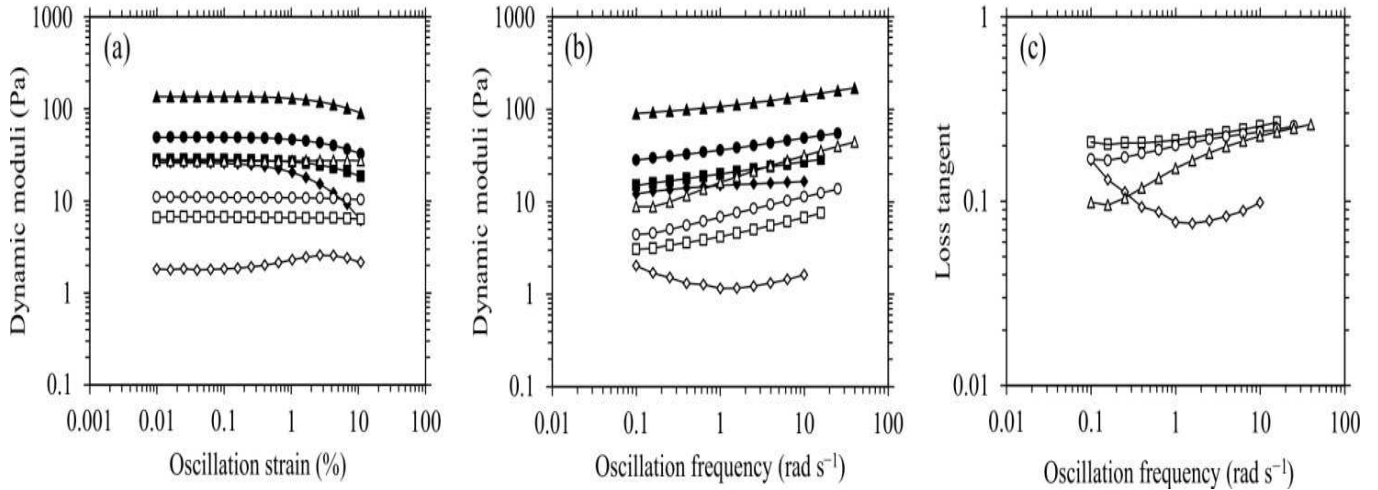


Figure 7. Propriétés viscoélastiques dynamiques des suspensions de NFCs produites à partir de la posidonie feuille: (a, b) module de conservation (◆, ■, ● et ▲), module de perte (◇, □, ○ et △) et (c) angle de perte: NFC-PF-20 (◆, ◇), NFC-PF-40 (■, □), NFC-PF-60 (●, ○) et NFC-PF-80 (▲, △).

La figure 7a représente l'évolution du module de conservation et du module perte en fonction de la déformation. On remarque bien que les courbes présentent deux parties, à savoir : (i) une partie linéaire à faible cisaillement où les modules dynamiques sont invariants en fonction de la déformation ce qui démontre un comportement stable élastique ; (ii) dans la deuxième partie, aux déformations plus élevées, on constate bien qu'à partir d'une valeur seuil de la déformation, un comportement non linéaire est observé.

Des tests dynamiques en fonction de la fréquence de sollicitation ont été effectués avec une déformation constante égale à 0,1%, pour laquelle les modules dynamiques mesurés sont indépendants de la contrainte de déformation. La figure 7b montre que toutes suspensions préparées présentent les propriétés d'un gel, ce qui est confirmé par des valeurs de $G' \gg G''$. Ce comportement devient plus marqué au fur et à mesure que le degré d'oxydation augmente, ce qui montre qu'un réseau de nanofibres plus rigide se forme pour les fibres plus oxydées. Ces résultats confirment les observations de la figure 7a.

Il est à noter que la réaction d'oxydation entraîne une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires de cellulose (Delattre et al., 2015, Elboutachfai et al., 2010). Par conséquent, une réduction du facteur de forme des NFCs peut apparaître (Benhamou et al., 2014). D'autre part, la réaction d'oxydation facilite également le processus de fibrillation en introduisant à la surface des fibrilles de cellulose une charge négative. Ainsi, la surface spécifique de la nanoparticule augmente, ce qui entraîne la formation d'un réseau fibreux plus dense et donc plus rigide.

Il est aussi important de signaler que d'autres travaux ont rapporté des résultats contradictoires tels ceux publiés par Benhamou et al. (2014) qui ont observé une réduction du module de conservation pour des suspensions de NFCs présentant des degrés d'oxydation croissants. Dans cette étude une géométrie plan-plan avec un écart de 1 mm a été utilisée. Les auteurs ont attribué les valeurs élevées du module de conservation obtenues pour les suspensions de NFCs faiblement oxydées au faible écart entre les plateaux du rhéomètre. En effet, à faible temps d'oxydation, la suspension de NFCs présente des fibres non désintégrées et/ou des floculats enchevêtrés qui donnent par la suite des valeurs de G' importantes comparées aux valeurs de G' obtenues pour les suspensions de NFCs plus oxydées.

Dans notre étude, une géométrie à cylindres coaxiaux a été utilisée avec un écart plus important entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur. De ce fait, les propriétés mesurées correspondent réellement aux propriétés de la suspension de NFCs et non plus au phénomène de floculation qui pourrait exister à faible écart entre les deux plans. Les observations visuelles des suspensions obtenues dans notre travail justifient l'augmentation de la viscosité et le phénomène de gélification est accentué au fur et à mesure que le degré d'oxydation de la suspension augmente.

La figure 7c représente l'évolution de l'angle de perte ($\tan \delta = G''/G'$) en fonction de la fréquence d'oscillation. Quelle que soit la fréquence, il est à noter que l'angle de perte pour les diverses suspensions de NFCs est inférieur à 1. Ceci confirme qu'on a bien un comportement élastique plus marqué que le comportement visqueux. De plus, il apparaît que le réseau de NFC formé est capable de maintenir l'intégrité du réseau et un phénomène d'écoulement ne pourra pas se produire. Plus précisément, à basse fréquence,

le comportement élastique est plus important pour les suspensions de NFCs les plus oxydées (NFC-PF-40 < NFC-PF-60 < NFC-PF-80). Ceci montre que pour CNF-POL-80 et CNF-POL-60, la déformation est plus recouvrable par rapport à CNF-POL-40. En revanche, pour des fréquences plus élevées, l'angle de perte apparaît similaire à l'exception de NFC-PF-20. Ceci pourrait être attribué au faible degré d'oxydation et par conséquent à une faible fibrillation comme le confirme les observations microscopiques illustrées sur la figure 6.

La figure 8 montre le comportement viscoélastique des suspensions de NFCs préparées à partir de la posidonie pelote. On constate bien qu'à concentration équivalente en NaClO, les modules dynamiques (module de conservation et module de perte) des suspensions de NFCs de la posidonie pelote sont supérieurs à ceux trouvés dans le cas de NFC-PP. Par conséquent la structure du réseau formé est plus dense et plus rigide dans le cas de NFC-PP que NFC-PF. Ceci peut être observé par exemple en comparant le comportement de l'échantillon NFC-PP-20 à celui de NFC-PF-20. Il est à signaler de même comme le montre la figure 7 que le module de conservation ainsi que le module de perte augmentent avec le taux d'oxydation des fibres. Par ailleurs, on remarque que l'angle de perte pour les différentes qualités de suspensions de NFC-PP est globalement inférieur à celui de NFC-PF indiquant que leur comportement élastique est supérieur au module visqueux (comme remarqué pour le balayage en déformation) avec un quasi plateau de G' qui est dix fois plus élevé que G'' .

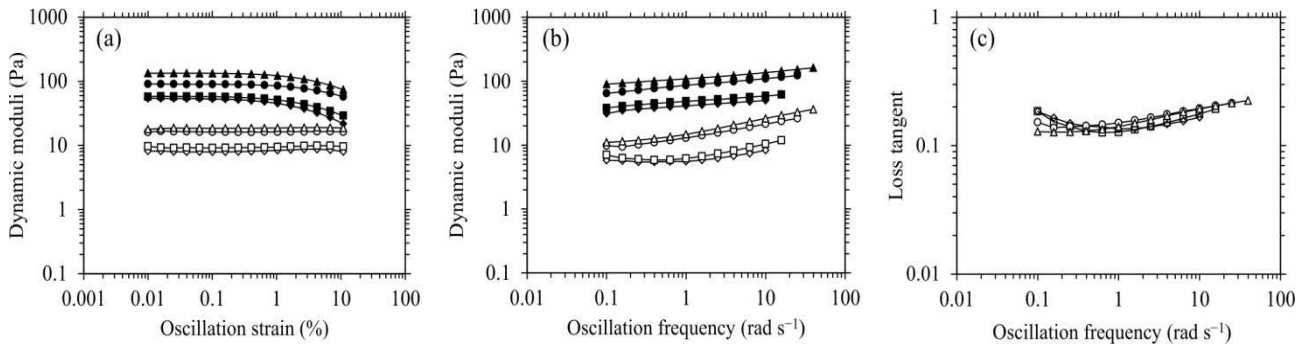


Figure 8. Propriétés viscoélastiques dynamiques des suspensions de NFCs produites à partir de la posidonie pelote: (a, b) module de conservation (◆, ■, ● et ▲) et module de perte (◇, □, ○ et △) et (c) angle de perte : NFC-PP-20 (◆, ◇), NFC-PP-40 (■, □), NFC-PP-60 (●, ○) et NFC-PP-80 (▲, △).

III.2. Mesures de viscosité apparente

Les propriétés en écoulement des suspensions de NFCs produites à partir de la posidonie feuille sont présentées sur la figure 9. Le comportement rhéofluidifiant est observé pour les différentes suspensions de NFCs. En effet, la viscosité diminue avec une augmentation de la vitesse de cisaillement. C'est un comportement typique des dispersions de NFCs (Agoda-Tandjawa et al., 2010; Lasseguette et al., 2008; Iotti et al., 2011; Nechyporchuk et al., 2014).

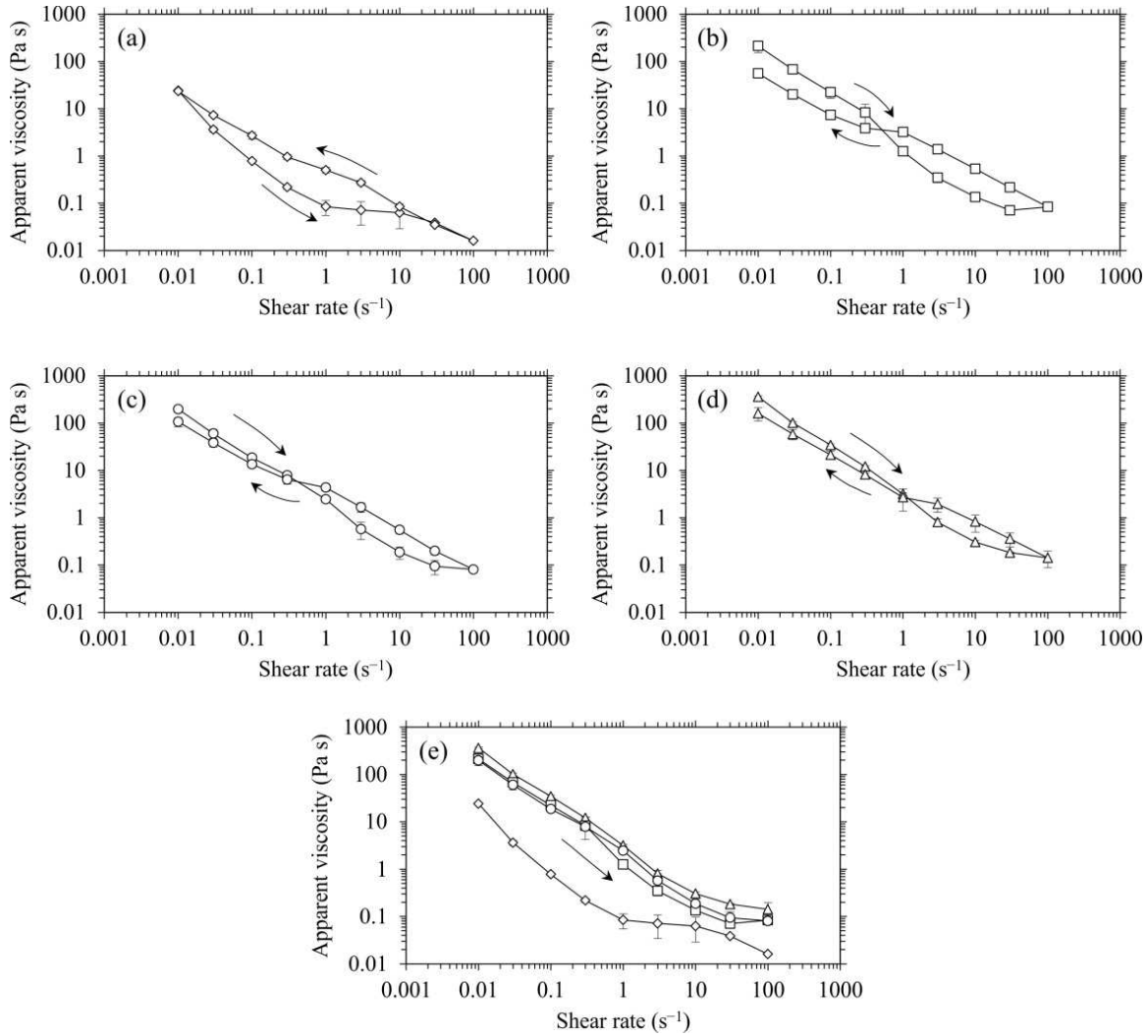


Figure 9. Mesure de la viscosité apparente des suspensions de NFCs issues de la posidonie feuille: (a) NFC-PF-20, (b) NFC-PF-40, (c) NFC-PF-60, (d) NFC-PF-80 et (e) comparaison avec NFC-PF-20 (◇), NFC-PF-40 (□), NFC-PF-60 (○) and NFC-PF-80 (△). Le sens de la flèche près de la courbe montre l'augmentation (à droite) ou la diminution (à gauche) de la rampe de vitesse de cisaillement.

Le comportement en écoulement des suspensions de NFC-PF préparées avec différents degrés d'oxydation est illustré sur les figures 9a-d. Il apparaît que toutes les courbes, à l'exception de la figure 9a, montrent un croisement de la viscosité apparente lors de l'augmentation et de la

diminution de la vitesse de cisaillement. Un tel comportement a déjà été signalé pour des suspensions de NFCs ayant subi un prétraitement d'oxydation TEMPO avant le traitement de fibrillation (Lasseuguette et al., 2008). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les nanofibrilles de cellulose, sous l'effet de la vitesse de cisaillement, ont tendance à s'aligner progressivement le long des couches ce qui favorise leur glissement relatif. Une seconde interprétation pourrait être attribuée à la réaction d'oxydation de la surface des fibres. Une déstructuration par rupture de liaisons de type Van der Waals et/ou défloculation des particules pourrait avoir lieu sous l'effet du gradient de vitesse. On pourrait penser aussi qu'il s'agit de la rupture de la structure du réseau de NFCs formé à un taux de cisaillement spécifique, dans notre cas ici le gradient de cisaillement est d'environ 1 s^{-1} . En revanche, on pourrait imaginer aussi la formation d'un nouveau réseau. En effet, après avoir appliqué le taux maximal de cisaillement, on constate que la viscosité apparente est plus élevée au cours de la diminution de la vitesse de cisaillement que celle obtenue pendant la phase d'augmentation de la vitesse de cisaillement. De plus, la destruction du réseau de la structure en réseau est également susceptible de se produire à des taux de cisaillement intermédiaires lors de la diminution du taux de cisaillement. Un tel comportement a été confirmé par Karppinen et al. (2012) avec une approche de visualisation. Ils ont pu observer la rupture du réseau de NFCs et la formation d'importants floculats individuels dû principalement aux contraintes de cisaillement. Ces observations ont été aussi retrouvées dans les travaux de Iotti et al. (2011) qui ont étudié de plus les phénomènes d'hystérésis liés à la viscosité et à la contrainte de cisaillement.

La viscosité apparente des différentes suspensions de NFCs issues de la posidonie feuille a été comparée et les résultats sont récapitulés sur la figure 9e. On remarque bien que, au fur et à mesure que le degré d'oxydation augmente, la viscosité apparente augmente. Ceci pourrait s'expliquer par le degré d'oxydation qui se traduit proportionnellement par l'effet de fibrillation et la création d'une structure de réseau plus forte. Cette rigidité est aussi proportionnelle au degré d'oxydation et par conséquent à l'individualisation des nanofibrilles de cellulose.

Les propriétés en écoulement des suspensions de NFCs issues de la posidonie pelote sont récapitulées sur la figure 10. On note que la différence d'hystérésis résultant du croisement de la viscosité apparente lors de l'augmentation et de la diminution de la vitesse de cisaillement

devient moins prononcée, comme illustré sur la figure 10a-d. Ceci pourrait s'expliquer probablement par le faible taux de formation de floculats lors de l'application du taux de cisaillement. La figure 10e regroupe l'évolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour les différentes suspensions de NFCs. La même tendance a été observée dans le cas des suspensions de NFCs issues de la posidonie feuille (voir figure 9). Par ailleurs, il est aussi à signaler que le comportement en écoulement en fonction du taux de cisaillement de NFC-PP-40 diffère des autres et la plus haute viscosité apparente est observée dans le cas de CNF-PP-60 et CNF-PP-80 qui présente des valeurs très élevées. Ce comportement, pourrait être attribué entre autre à une structure de réseau spécifique ainsi qu'à la réponse de la géométrie du rhéomètre.

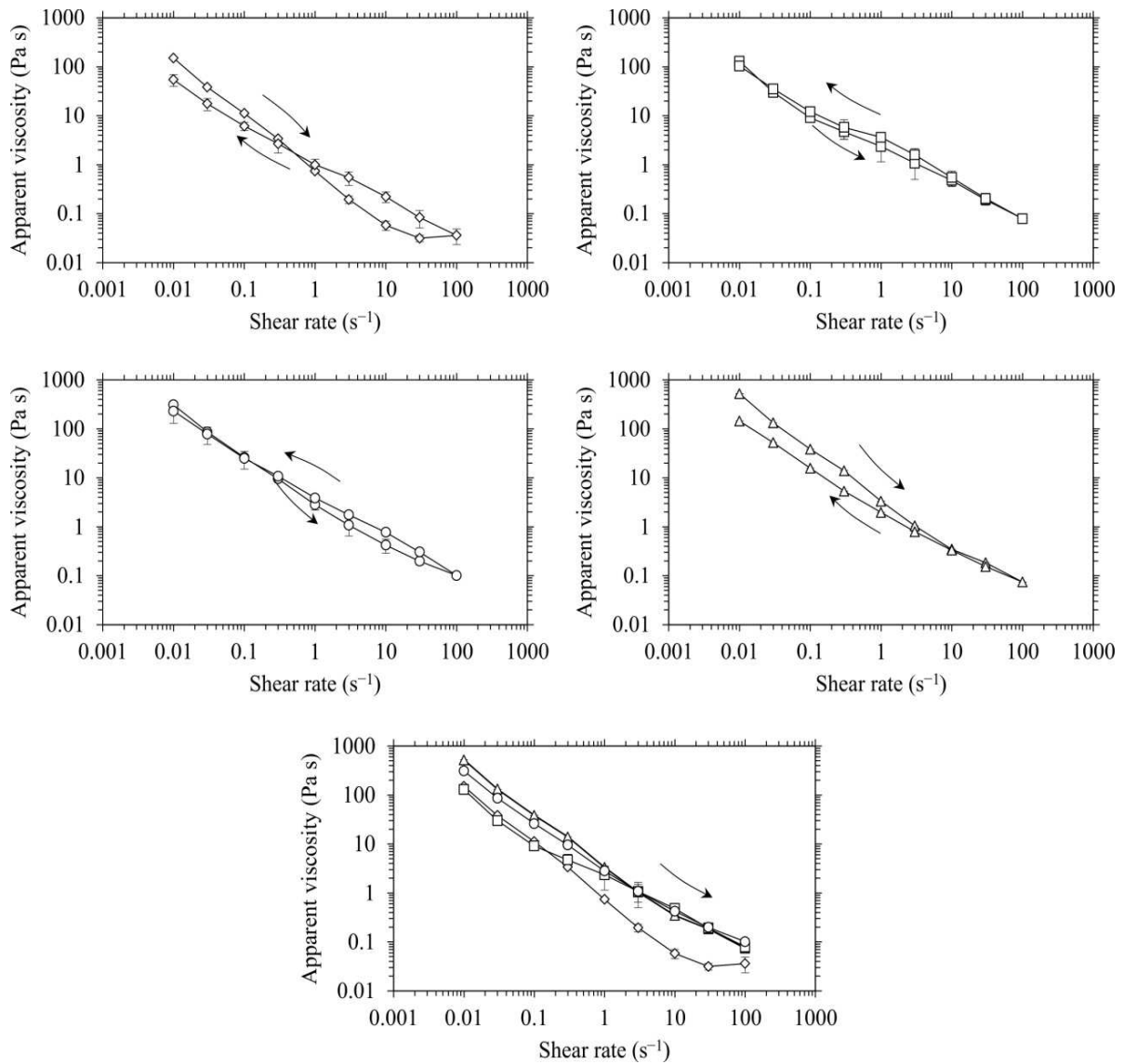


Figure 10. Mesure de viscosité apparente des suspensions de NFCs issues de la posidonie pelote: (a) NFC-PP-20, (b) NFC-PP-40, (c) NFC-PP-60, (d) NFC-PP-80 et (e) comparaison avec NFC-PP-20 (\diamond), NFC-PP-40 (\square), NFC-PP-60 (\circ) and NFC-PP-80 (\triangle). Le sens de la flèche près de la courbe montre l'augmentation (à droite) ou la diminution (à gauche) de la rampe de la vitesse de cisaillement.

Cette partie de l'étude a été consacrée à la préparation et à la caractérisation de nanofibrilles de cellulose à partir de la posidonie feuille et pelote. Les NFCs ont été oxydées à divers taux d'oxydation avant de subir un traitement mécanique avec le broyeur Massuko. L'effet de la quantité de NaClO utilisée pendant la réaction d'oxydation TEMPO a aussi été analysé en comparant le degré d'oxydation, le nombre de passages dans le broyeur Massuko et le taux de fibrillation. Les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses ont également été examinées en fonction du degré d'oxydation. Il apparaît que des structures de réseau fibreux solide ont été formées lors de l'augmentation du degré d'oxydation, comme le montre l'augmentation des valeurs de module de conservation. À une concentration équivalente en terme de concentration en NaClO, les NFCs-PP présente une fibrillation plus importante que NFCs-PF et par conséquent, les nanofibrilles de cellulose issues de la posidonie pelote forment des réseaux plus rigides. Cette étude du comportement rhéologique des NFCs est indispensable pour appréhender des applications industrielles potentielles, notamment dans le secteur de la production de composites avec divers procédés d'extrusion, mais également pour la préparation de revêtements ou de nouveaux emballages.

IV. Application : Deuxième voie de valorisation des déchets cellulosique pour produire des nanocomposites

Le but de ce travail est de promouvoir la valorisation des déchets de posidonie (feuille et pelote) et de la tige de vigne disponible en les utilisant comme matière première pour la préparation de matériaux nanocomposites. Ces nanomatériaux ont été préparés en utilisant différentes fractions massiques de nanofibrilles de cellulose (0%, 1%, 2%, 5%, 7%, 10% et 15% en poids) et une matrice de type polyacrylate. La méthode de coulée/évaporation (casting) a été utilisée pour la fabrication de ces nanocomposites. Des mesures par analyse mécanique dynamique (DMA) ont été réalisées pour déterminer les propriétés mécaniques de ces nouveaux nanocomposites. Les résultats obtenus se sont avérés prometteurs et l'utilisation de nanofibrilles de cellulose issues de la posidonie et/ou de la tige de vigne comme nanorenfort dans une matrice polymère apparaît être une voie assez intéressante de valorisation. Dans ce qui suit, nous exposerons ces résultats.

Les polymères se caractérisent par leur comportement viscoélastique. Celui-ci est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux idéal. Ce comportement peut être étudié par analyse mécanique dynamique qui nous donne des

informations sur l'effet de renfort (ou augmentation de la rigidité, module E' , ainsi que sur les phénomènes de relaxation, $\tan(\delta)$). En effet, l'analyse dynamique de nos nanocomposites renforcé avec différentes fractions massiques de nanofibrilles de cellulose issues de la posidonie feuille et pelote ainsi de la tige de vigne (0, 1, 2, 5, 7, 10 et 15% en poids) a été effectuée. Les figure 11 et 12 illustrent respectivement l'évolution du logarithme du module de conservation (E') et du processus de relaxation représenté par $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

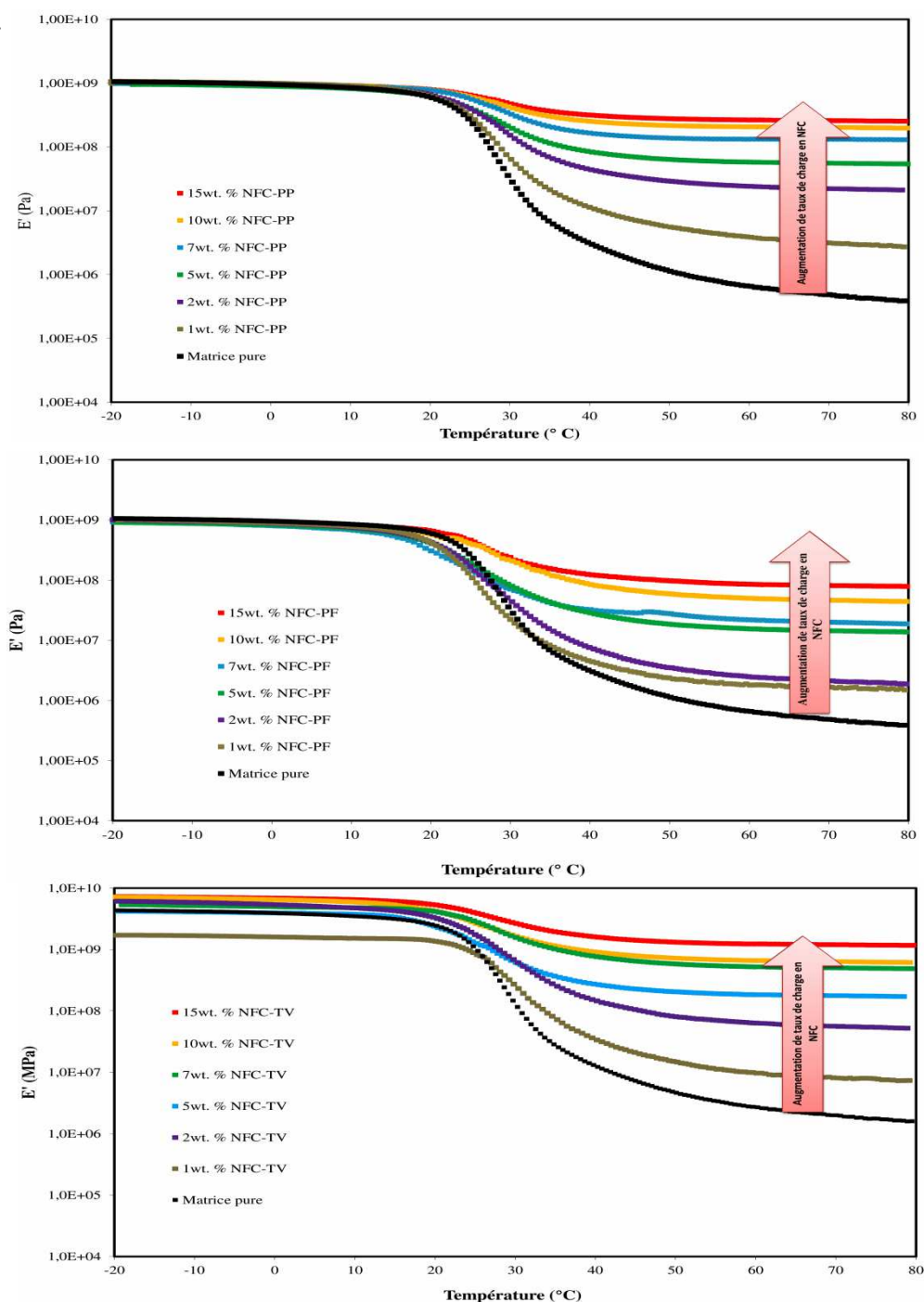


Figure 11. Evolution du logarithme du module de conservation, E' , en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés.

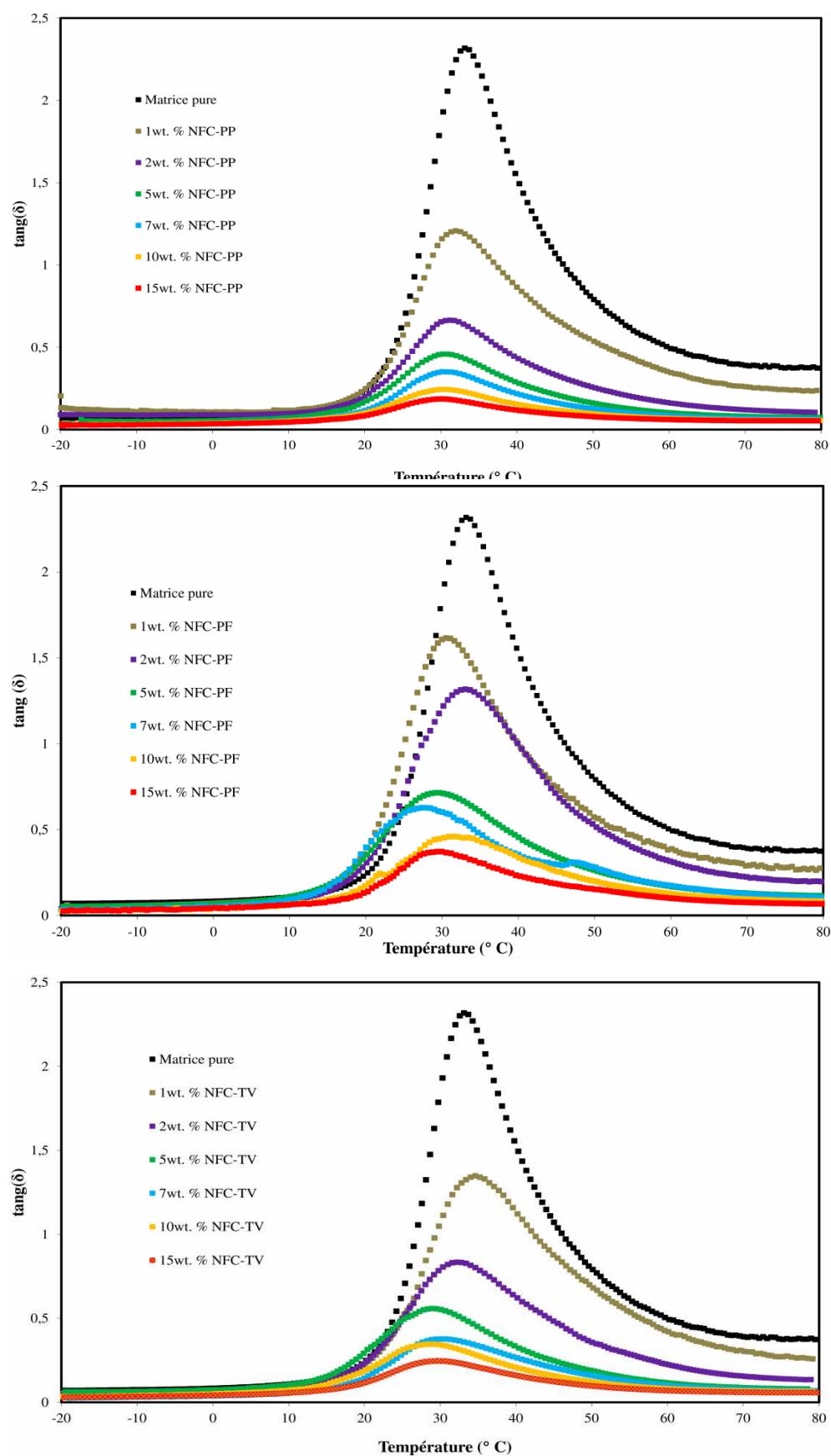


Figure 12. Evolution du phénomène de relaxation, $\tan(\delta)$, en fonction de la température pour les différents matériaux nanocomposites préparés.

L'évolution du module de conservation E' en fonction de la température du poly(styrène-co-acrylate de butyle) non chargé est typique de celle des polymères thermoplastiques amorphes. Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, le module de conservation du poly(styrène-co-acrylate de butyle) diminue légèrement avec la température mais reste voisin de 1 GPa. Une forte chute est observée autour de 35°C, attribuée au phénomène de transition vitreuse et pour des températures supérieures à T_g , on observe une lente décroissance de E' .

Tableau VIII. Propriétés mécaniques des différents nanocomposites de poly(styrène-co-acrylate de butyle) renforcés par des nanofibrilles de cellulose issues de la posidonie et de la tige de vigne : module caoutchoutique estimé à 60°C et normalisé par rapport à celui de la matrice (E'_{C60}/E'_0) et valeur de T_g estimée à partir du maximum de l'angle de perte mécanique.

% en poids de NFC	Posidonie pelote (PP)		Posidonie feuille (PF)		Tige de vigne (TV)	
	E'_{C60}/E'_0	T_g (°C)	E'_{C60}/E'_0	T_g (°C)	E'_{C60}/E'_0	T_g (°C)
1	5,89	32,0	2,73	30,5	3,79	34,6
2	36,7	31,2	3,71	32,5	19,2	32,2
5	88,0	30,9	23,5	29,1	76,5	28,9
7	201,7	30,7	33,1	27,3	188,6	30,1
10	314,9	30,4	75,9	31,5	248,2	28,0
15	403,7	30,6	148,3	28,8	460,4	29,0

Les valeurs des modules élastiques normalisés estimés à 60°C, ainsi que celles des températures de relaxation principale associée à T_g , sont reportées dans le tableau VIII. Les résultats obtenus mettent en évidence le comportement classique d'un polymère souple auquel des nanoparticules rigides sont incorporées. La présence de nanoparticules de posidonie et de tige de vigne se traduit par un effet de nanorenfort mécanique significatif à des températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g . En effet, le module de conservation caoutchoutique estimé à une température de 60°C des nanocomposites augmente respectivement de 400, 150 et 460 fois pour la posidonie pelote, la posidonie feuille et la tige de vigne, respectivement, lorsque la fraction massique de charges passe de 0 à 15% (Fig. 13).

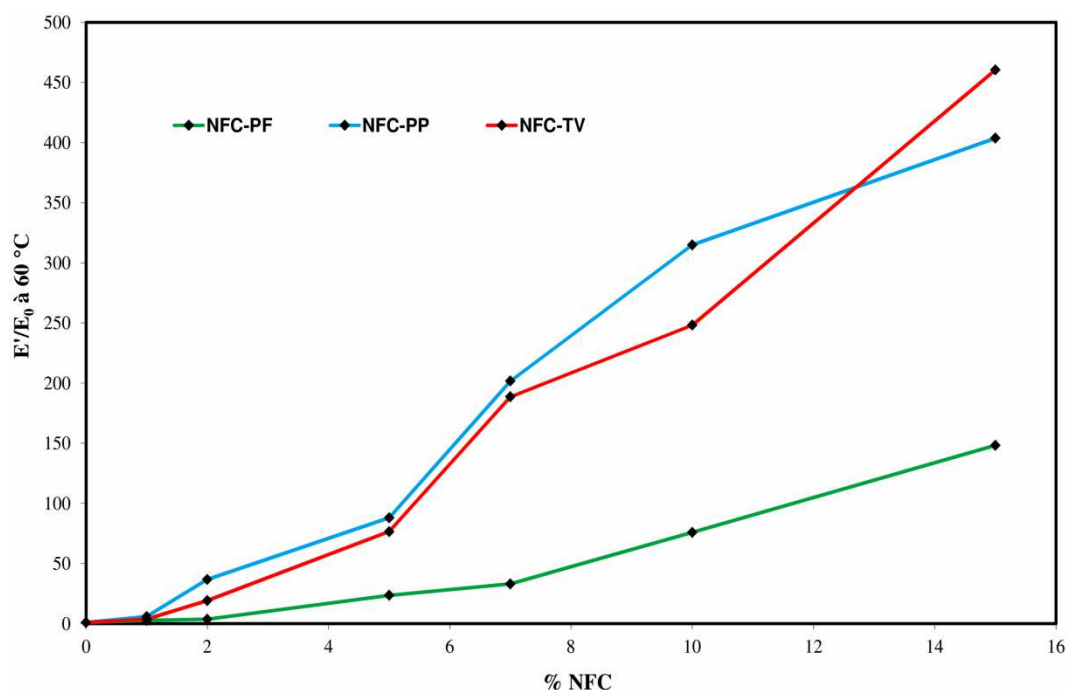


Figure 13. Evolution des rapports E'/E'_0 à 60°C en fonction du taux de NFC.

Cet effet de renfort élevé pourrait être attribué à un phénomène de percolation mécanique des nanoparticules de cellulose qui forment un réseau rigide et continu de nanoparticules liées par des liaisons hydrogène. De même, l'ajout de nanoparticules extraites de posidonie pelote et de tige de vigne se traduit par un effet de renfort plus important que pour la posidonie feuille.

La figure 12 présente l'évolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température. La courbe montre clairement un phénomène de relaxation unique situé autour de 35°C. Ce phénomène est associé à la mobilité des chaînes polymères amorphes. En effet, lorsqu'on augmente la température, une forte baisse du module de conservation est observée vers 35°C qui est associée au phénomène de transition vitreuse. Ce processus de relaxation est également observé et mis en évidence par un maximum du facteur de perte mécanique à une température d'environ 35°C (Fig.12). On constate aussi que l'introduction de NFCs (issus de la posidonie feuille ou pelote et de la tige de vigne) se traduit par une diminution de l'amplitude de la relaxation. Ce phénomène est attribué à une diminution du nombre d'entités participant au mécanisme de relaxation et de leur participation à la complaisance du système (Dufresne, 2012). Une diminution importante, surtout dans le cas de la posidonie pelote et de la tige de vigne, de la température au maximum de $\tan(\delta)$ est observée pour des taux croissants de NFCs. Cette

évolution n'est pas forcément représentative d'une diminution de la température de transition vitreuse, mais est généralement attribuée à un phénomène de couplage mécanique.

L'évolution du rapport du module de conservation des nanocomposites par rapport au module de conservation de la matrice en fonction du taux de NFC (données de la figure 13) est reportée sur la figure 14 et comparée à des données de la littérature pour des nanocomposites préparés à partir d'une matrice acrylique et de NFCs obtenues à partir de bois et de plantes annuelles. Le procédé de coulée/évaporation (casting) a été adopté pour les différents films testés. On constate tout d'abord que quelle que soit l'origine de la cellulose, un effet de renfort mécanique est observé. Il est intéressant de noter que pour des taux de NFC inférieurs à 5%, le comportement mécanique, à l'exception de NFC-P3-PF, est similaire. En revanche au-delà de ce taux en nanorenfort, des différences apparaissent. A titre d'exemple, pour 15% de NFC, le module normalisé des nanocomposites à base de bois est deux fois plus élevé que celui des nanocomposites à base de tige de vigne et de posidonie pelote. Cette tendance pourrait être liée à la différence de morphologie des nanofibrilles de cellulose.

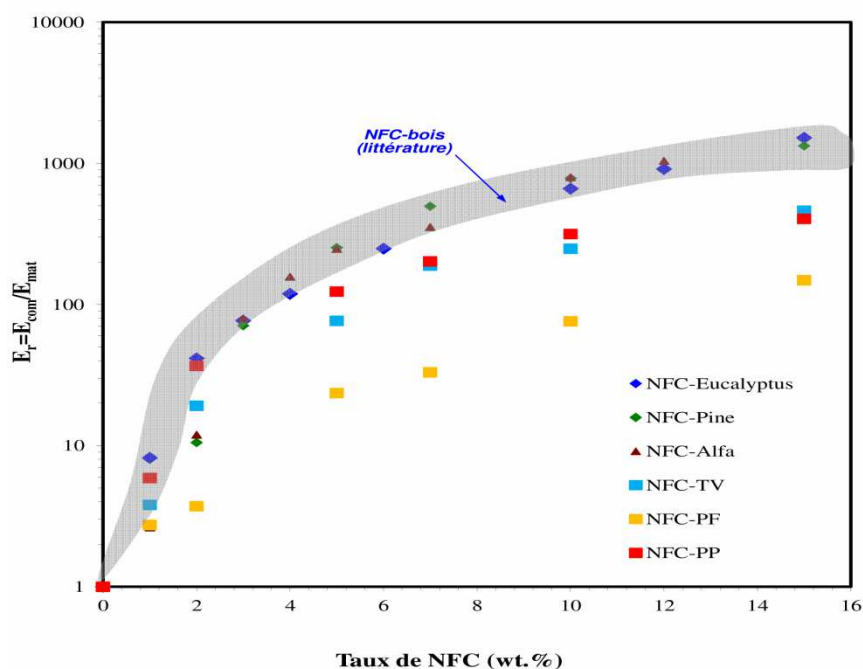


Figure 14. Etude comparative de l'évolution des rapports de module E'_{C60}/E'_0 à 60°C en fonction du taux de NFCs issues de différentes sources (Bettaieb et al., 2015).

En conclusion, cette étude s'est intéressée à la valorisation de NFCs préparées par oxydation TEMPO-homogénéisation issues de déchets d'origine marine et agricole, à savoir posidonie

(feuille et pelote) et tige de vigne, comme élément de nanorenfort d'une matrice polymère afin de préparer de nouveaux matériaux nanocomposites. Les nanoparticules de NFC ont été utilisées dans une matrice thermoplastique de poly(styrène-co-acrylate de butyle) à différentes fractions massiques. Ces nanoparticules ont pu être introduites à des fractions massiques atteignant 15% sans constater de problème lié à la mise en forme des composites. Les nanocomposites obtenus sont caractérisés par une bonne rigidité mécanique, surtout dans les cas de la posidonie pelote et de la tige de vigne, pour lesquelles ces propriétés augmentent de façon significative au fur et à mesure de l'ajout de nanoparticules. En revanche, les NFCs issues de la posidonie feuille présentent des propriétés mécaniques modestes en comparaison avec d'autres plantes annuelles et le bois, malgré leur facteur de forme assez important. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence d'un phénomène de floculation entre les nanofibrilles. Par ailleurs, il est important de noter que la corrélation entre facteur de forme et capacité de renfort mécanique est plus délicate dans le cas des NFCs par rapport aux NCCs en raison de leur différence de morphologie. Enfin, ce travail démontre clairement que l'on peut considérer *Posidonia oceanica* et la tige de vigne comme une nouvelle source d'éléments de nanorenfort dans les applications nanocomposites.

- Abe, K., Iwamoto, S., Yano, H., 2007. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8 (10), 3276–3278.
- Abe, K., Yano, H., 2009. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose*, 16 (6), 1017–1023.
- Abrantes, S., Amaral, M.E., Costa, A.P., Duarte, A.P., 2007, *Cynara cardunculus* L. alkaline pulps: alternative fibres for paper and paperboard production, *Bioresource Technology*, 98, 2873-2878.
- Agoda-Tandjawa, G., Durand, S., Berot, S., Blassel, C., Gaillard, C., Garnier, C., Doublier, J.L., 2010. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 677–686.
- Aguir, C., Mhenni, M.F., 2006, Experimental study on carboxymethylation of cellulose extracted from *Posidonia oceanica*, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1808-1816.
- Aguir, C., Mhenni, M.F., 2007, Removal of basic blue 41 from aqueous solution by carboxymethylated *Posidonia oceanica*, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1215-1225.
- Alila, S., Besbes, I., Vilar, M.R., Mutjé, P., Boufi, S., 2013. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (NFC): a comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41 (1), 250–259.
- Andresen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S., Stenius, P., 2006. Properties and characterization of hydrophobized nanofibrillar cellulose. *Cellulose*, 13, 665–677.
- Andresen, M., Stenius, P., 2007. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized nanofibrillar cellulose. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28, 837–844.
- Antunes, A., Amaral, E., Belgacem, M.N., 2000. *Cynara cardunculus* L.: chemical composition and Soda-Anthraquinone cooking. *Industrial Crops and Products*, 12, 85–91.
- Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F., Sanchez, J.Y., Dufresne, A., 2004. Cross-linked nanocomposites polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Macromolecules*, 37, 4839–4844.
- Belgacem, M.N., Zid, M., Nicolski, S.N., Obolenskaya, A.V., 1986. Study of the chemical composition of alpha from Tunisia, *Chim. Technol. Drev., Mej. Sbor. Trud.*, 8 , 111–114.
- Bendahou, A., Habibi, Y., Kaddami, H., Dufresne, A., 2009. Physico-chemical characterization of palm from *Phoenix dactylifera*–L, P reparation of cellulose whiskers and natural rubber-based nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3, 81–90.
- Bendahou, A., Kaddami, H., Dufresne, A., 2010. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal*, 46 (4), 609–620.
- Benhamou, K., Dufresne, A., Magnin, A., Mortha, G., Kaddami, H., 2014. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. *Carbohydrate Polymers*, 99, 74-83.

- Besbes, I., Alila, S., Boufi, S. 2011b. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84, 975–983.
- Bettaieb, F., Khiari, R., Dufresne, A., Mhenni, M. F., Putaux, J. L., Boufi, S., 2015. Nanofibrillar cellulose from *Posidonia oceanica*: Properties and morphological features. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.12.060.
- Bhattacharya, D., Germinario, L.T., Winter, W.T., 2008. Isolation: preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 73, 371–377.
- Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M., 2005. Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung* 59, 102–107.
- Charani, P. R., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E., Shakeri, A., 2013. Rheological characterization of high concentrated MFC gel from kenaf unbleached pulp. *Cellulose*, 20 (2), 727–740.
- Chen, P., Yu, H., Liu, Y., Chen, W., Wang, X., Ouyang, M., 2013. Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing. *Cellulose*, 20 (1), 149–157.
- Chia, C.H., Zakaria, S., Nguyen, K.L., Abdullah, M., 2008. Utilization of unbleached kenaf fibres for the preparation of magnetic paper. *Industrial Crops and Products*, 28 (3), 333–339.
- Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Torres, I.C., Mourad, J.C.V.P., 2004. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. *Industrial Crops and Products*, 19, 147–154.
- Delattre, C., Pierre, G., Gardarin, C., Traikia, M., Elboutachfaiti, R., Isogai, A., Michaud, P., 2015. Antioxidant activities of a polyglucuronic acid sodium salt obtained from TEMPO-mediated oxidation of xanthan. *Carbohydrate Polymers*, 116, 34–41.
- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, M.R., 1996a. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. *Cellulose* 3, 183–188.
- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, M.R., 1996b. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. *Cellulose* 3, 183–188.
- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, R.M., 1999. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids* 13 (3), 275–283.
- Djafari Petroudy, S.R., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemian, A., Resalati, H., 2014. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydrate Polymers*, 99, 311–318.
- Douissa, N., Bergaoui, L., Mansouri, S., Khiari, R., Mhenni, M.F., 2013. Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*. *Industrial Crops and Products*, 45, 106–113.
- Dufresne, A., 2012. Nanocellulose From Nature to High-Performance Tailored Materials. de Gruyter.

- Dufresne, A., Cavaille, J.Y., Vignon, M.R., 1997. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1185–1194.
- Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M.R., 2000. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2080–2092.
- Dutt, D., Upadhyaya, J.S., Malik, R.S., Tyagi, C.H., 2005. Studies on the pulp and papermaking characteristics of some Indian non-woody fibrous raw materials. *Cellulose Chemistry and Technology*, 39 (1–2), 115–128.
- Dutt, D., Upadhyaya, J.S., Tyagi, C.H., Kumar, A., Lal, M., 2008. Studies on Ipomeacarnea and Cannabis sativa as an alternative pulp blend for softwood: an optimization of kraft delignification process. *Industrial Crops and Products*, 28, 128–136.
- Elboutachfai, R., Petit, E., Beuvain, C., Courtois, B., Courtois, J., Delattre, C., 2010. Development of new ulvan-like polymer by regioselective oxidation of gellan exopolysaccharide using TEMPO reagent. *Carbohydrate Polymers*, 80, 485–490.
- Erkisen, O., Syverud, K., Gregersen, O., 2008. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 23, 299–304.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A., 2009. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* 10 (1), 162–165.
- Ganikhanov, F., Carrasco, S., Sunney Xie, X., 2006. Broadly tunable dual-wavelength light source for coherent anti-stokes Raman scattering microscopy. *Optics Letters*, 31 (9), 1292–1294.
- Habibi, Y., Mahrouz, M., Vignon, M.R., 2009. Nanofibrillar cellulose from the peel of prickly pear fruits. *Food Chemistry*, 115, 423–429.
- Hassan, M.L., Mathew, A.P., Hassan, E.A., El-Wakil, N.A., Oksman, K., 2012. Nanofibers from bagasse and rice straw process optimization and properties. *Wood Science and Technology*, 46, 193–205.
- Hebeish, A.A., Abdelhady, M.M., Youssef, A.M., 2013. TiO₂ nanowire and TiO₂ nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile. *Carbohydrate Polymers*, 91, 549–559.
- Hedjazi, S., Kordsahia, O., Patt, R., Latibrai, A.J., Tschirner, U., 2008. Anthraquinone (AS/AQ) pulping of wheat straw and totally chlorine free (TCF) bleaching of pulps. *Industrial Crops and Products*, 62 (2), 142–148.
- Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., Sandberg, K.R., 1983. Nanofibrillar cellulose: morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 797–813.

- Imai, T., Putaux, J.L., Sugiyama, J., 2003. Geometric phase analysis of lattice images from algal cellulose microfibrils. *Polymer*, 44, 1871–1879.
- Iotti, M., Gregersen, Ø. W., Moe, S., Lenes, M., 2011. Rheological Studies of Microfibrillar Cellulose Water Dispersions. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 137–145.
- Iwamoto, S., Abe, K., Yano, H., 2008. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules* 9,1022–1026.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., Nogi, M., 2005. Optically transparent composites reinforced with plant fibers-based nanofibers. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 81, 1109–1112.
- Janardhnan, S., Sain, M., 2006. Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach. *Bioresources* 1, 176–188.
- Jang, J.H., Lee, S.H., Endo, T., Kim, N.H., 2013. Characteristics of microfibrillated cellulosic fibers and paper sheets from Korean white pine. *Wood Science and Technology*, 47, 925–937.
- Jonoobi, M., Khazaeian, A., Tahir, P.M., Azry, S.S., Oksman, K., 2011. Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process. *Cellulose* 18, 1085–1095.
- Karppinen, A., Saarinen, T., Salmela, J., Laukkanen, A., Nuopponen, M., Seppälä, J., 2012. Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow. *Cellulose*, 19(6), 1807–1819.
- Khiari, R. Marrakchi, Z. Belgacem, M.N. Mauret, E., Mhenni M.F., 2011. New lignocellulosic fibres-reinforced composite materials: a step forward in the valorisation of the *Posidonia oceanica* balls. *Composites Science and Technology*, 71, 1867–1872.
- Khiari, R., Mauret, E., Belgacem, M.N., Mhenni, F., 2011. Tunisian date palm rachis used as an alternative source of fibres for papermaking applications. *Bioresources*, 6, 265–281.
- Khiari, R., Mhenni, M.F., Belgacem, M.N., Mauret, E., 2010. Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica* – A comparison with other wood and non-wood fibre sources. *Bioresource Technology*, 101, 775-780.
- Lasseguette, E., Roux, D., Nishiyama, Y., 2008. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose*, 15(3), 425–433.
- Lowys, M.-P., Desbrières, J., Rinaudo, M., 2001. Rheological characterization of cellulosic microfibril suspensions. Role of polymeric additives. *Food Hydrocolloids*, 15 (1), 25–32.
- Malainine, M.E., Mahrouz, M., Dufresne, A., 2005. Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell. *Composites Science and Technology*, 65, 1520–1526.
- Mansouri, S., KHIARI, R., Saadallah, S., Mhenni, F., 2012, Chemical composition and pulping of Tunisian vine stems wastes, *Industrial Crops and Products*, 36 (1), 22-27.

- Nakagaito, A.N., Yano, H., 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 78, 547–552.
- Ncibi, M.C., Altenor, S., Seffen, M., Brouers, F., Gaspard, S., 2008. Modelling single compound adsorption onto porous and non-porous sorbents using deformed Weibull exponential isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 145 (2), 196–292.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., Pignon, F., 2014. Rheological properties of micro-/nanofibrillated cellulose suspensions: Wall-slip and shear banding phenomena. *Carbohydrate Polymers*, 112, 432–439.
- Nechyporchuk, O., Pignon, F., Belgacem, M.N., 2015a. Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process. *Journal of Materials Science*, 50(2), 531–541.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Lindström, T., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., Lindström T., 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8 (6), 1934–1941.
- Pahimanolis, N., Hippi, U., Johansson, L.-S., Saarinen, T., Houbenov, N., Ruokolainen, J., Seppälä, J., 2011. Surface functionalization of nanofibrillated cellulose using click-chemistry approach in aqueous media. *Cellulose*, 18 (5), 1201–1212.
- Rezayati Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E., Blademo, Å., Naderi, A., Lindström, T., 2013. Production of microfibrillated cellulose from unbleachedkraft pulp of kenaf and Scotch pine and its effect on the properties of hardwood kraft microfibrillated cellulose paper. *Cellulose* 20, 2559–2567.
- Rondeau-Mouro, C., Bouchet, B., Pontoire, B., Robert, P., Mazoyer, J., Buléon, A., 2003. Structural features and potential texturising properties of lemon and maize cellulose microfibrils. *Carbohydrate Polymers*, 53, 241–252.
- Rosli, W., Leh, W.D., Zainuddin, C.P., Tanaka, Z., 2003. Optimisation of soda pulping variables for preparation of dissolving pulps from oil palm fibre. *Holzforschung*, 57 (1), 106–113.
- Saarinen, T., Lille, M., Seppälä, J. 2009. Technical aspects on rheological characterization of microfibrillar cellulose water suspensions. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 17, 121–130.
- Saito, T., Isogai, A., 2004. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, 5, 1983–1989.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8 (8), 2485–2491.

- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A., 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 7, 1687–1691.
- Shibata, I., Isogai, A. 2003. Depolymerization of cellouronic acid during TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 10, 151–158.
- Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., Da Silva Perez, D., Dufresne, A., 2010b. Morphological investigation of nano-particles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose* 17 (6), 1147–1158.
- Siró, I., Plackett, D., 2008. Characterization of nanofibrillar cellulose (NFC) films made of different types of raw material. In: Nordic Polymer Days, 11–13 June, Stockholm, Sweden.
- Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B.S., Stenius, P., 2008. Chemical surface modifications of nanofibrillar cellulose. *Cell* 15, 35–45.
- Subramanian, R., Knononov, A., Kang, T., Paltakari, J., Paulapura, H. 2008. Natural cellulosic fibrils. *Bioresources*, 3, 192–203.
- Syverud, K., Stenius, P., 2009. Strench and barrier properties of NFC films. *Cellulose*, 16, 75–85.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983. Nanofibrillar cellulose a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 815–827.
- Wang, B., Mohini, S., 2007. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67, 2521–2527.
- Winuprasith, T., Supphantharika, M., 2013. Microfibrillated cellulose from mangosteen (*Garcinia Mangostana* L.) rind Preparation characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer. *Food hydrocolloid*, 32, 383–394.
- Youssef, M., Ali El- Samahy, M., Abdel Rehim, M.H., 2012. Preparation of conductive paper composites based on natural cellulosic fibers for packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 89, 1027-1032.
- Zhang, J., Song, H., Lin, L., Zhuang, J., Pang, C., Liu, S., 2012. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties. *Biomass Bioenergy* 39, 78–83.
- Zhao, H.P., Feng, X.Q., Gao, H., 2007. Ultrasonic technique for extracting nanofibres from nature materials. *Applied Physics Letters*, 90, 073–112.
- Zuluaga, R., Putaux, J.L., Cruz, J., Vélez, J., Mondragon, I., Gañán, P., 2009. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76 (1), 51–59.

Conclusion Générale

Au cours de cette thèse, la valorisation des déchets de deux plantes disponibles en Tunisie en grande quantité : la tige de vigne et la *Posidonia oceanica* a été étudiée. Ce travail a été motivé par le fait que les matières premières étaient riches en cellulose.

Tout d'abord, l'analyse morphologique des matériaux étudiés (la posidonie feuille et pelote et la tige de vigne) montrent clairement les différents tissus qui constituent les composants principaux dans ces deux parties de la plante, à savoir les cellules de parenchymes, les faisceaux de fibres, les vaisseaux libéro-ligneux et des cellules courtes appelées sclérites. Cette différence est détectée d'une plante à une autre (entre le déchet marin et celui d'origine agricole) ou même pour la même plante (entre les feuilles et les pelotes de la posidonie). Par la suite, nous avons procédé à la préparation de deux qualités de matériaux à savoir l'holocellulose et la cellulose à partir de la tige de vigne et de la posidonie (feuille et pelote). Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diverses techniques analytiques. Ainsi, la posidonie feuille et pelote et la tige de vigne contiennent respectivement 57%, 61% et 65% d'holocellulose (en fraction massique) et respectivement 31%, 35% et 35% en cellulose. Ces valeurs justifient que l'on mène ces études de valorisation pour diverses applications telles que la production d'un bioproduit à haute valeur ajoutée, il s'agit de la nanocellulose.

Par ailleurs, les six qualités de matériaux cellulosiques préparés à savoir : HPP, HPF, HTV, CPP, CPF et CTV ont été caractérisées en examinant leur composition chimique ainsi que leurs propriétés structurales. Les résultats obtenus montrent clairement que nos matériaux contiennent des impuretés minérales telles que l'oxalate de calcium et de silicium qui peuvent résulter principalement de la présence de sable. Leur taux de cristallinité a été déterminé en utilisant la méthode de Segal, et il varie de 40 à 60 %. Ces teneurs sont comparables aux taux usuels trouvés pour les matériaux cellulosiques tels que les plantes annuelles et le bois.

Le deuxième objectif de ce travail a été atteint de façon satisfaisante. Un protocole expérimental pour la préparation de suspensions stables de nanoparticules de cellulose (nanocristaux de cellulose et nanofibrilles de cellulose) à partir de la tige de vigne et de la posidonie a été mis en place. En effet, nous avons pu préparer de façon reproductible des suspensions aqueuses stables et bien dispersées de nanoparticules cellulosiques à partir de tige

de vigne et de posidonie (feuille et pelote). Les nanoparticules de cellulose obtenues ont été caractérisées par diverses techniques, notamment la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Les nanocristaux de celluloses extraits des six qualités de matériaux cellulosiques, à savoir HPP, HPF, HTV, CPP, CPF et CTV se présentent tous sous la forme de bâtonnets rigides de longueur moyenne et de diamètre moyen variables qui dépendent essentiellement du matériau de départ. En effet, la longueur des différents nanocristaux se situe entre 280 et 520 nm, alors que leur diamètre est d'environ 7 nm. En conséquence, leur facteur de forme varie de 35 à 75. Ces écarts considérables ont permis d'étudier l'effet de ce paramètre sur l'effet de renfort d'une matrice polymère. L'effet de l'incorporation de NCCs issus de la posidonie feuille et pelote dans une matrice de type poly(styrène-co-acrylate de butyle) a été étudié. Les propriétés mécaniques augmentent de façon significative au fur et à mesure de l'ajout des nanoparticules. Ce travail démontre donc clairement que l'on peut considérer *Posidonia oceanica* comme une nouvelle source d'élément de renfort dans des applications nanocomposites.

Dans le dernier chapitre, on s'est intéressé à la valorisation de NFCs préparées par oxydation TEMPO-homogénéisation de déchets d'origine marine et agricole, à savoir la posidonie (feuille et pelote) et la tige de vigne, et à leur utilisation comme élément de nanorenfort d'une matrice polymère afin de préparer de nouveaux matériaux nanocomposites. Les nanoparticules de NFC ont été utilisées dans une matrice thermoplastique de poly(S-co-BuA) à différentes fractions massiques. Ces nanoparticules ont pu être introduites à des fractions massiques atteignant 15% sans constater de problème lié à la mise en forme des composites. Les nanocomposites obtenus ont été caractérisés par une bonne rigidité mécanique, surtout dans les cas de la posidonie pelote et de la tige de vigne, pour lesquelles ces propriétés augmentent de façon significative au fur et à mesure de l'ajout de nanoparticules. En revanche, les NFCs issues de la posidonie feuille présentent des propriétés mécaniques modestes en comparaison avec d'autres plantes annuelles et le bois, malgré leur facteur de forme assez important. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence d'un phénomène de floculation entre les nanofibrilles. Par ailleurs, il est important de noter que la corrélation entre facteur de forme et capacité de renfort mécanique est plus délicate dans le cas des NFCs par rapport aux NCCs en raison de leur différence de morphologie. Enfin, ce travail démontre clairement que l'on peut considérer *Posidonia oceanica* et la tige de vigne comme une

nouvelle source d'élément de nanorenfort pour des applications nanocomposites. Par ailleurs, les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses ont également été examinées en fonction du degré d'oxydation. Il apparaît que des structures de réseau fibreux solide ont été formées lors de l'augmentation du degré d'oxydation, comme le montre l'augmentation des valeurs de module de conservation. À une concentration équivalente en terme de concentration en NaClO, les NFCs-PP présentent une fibrillation plus importante que NFCs-PF et par conséquent, les nanofibrilles de cellulose issues de la posidonie pelote forment des réseaux plus rigides. Cette étude du comportement rhéologique des NFCs est indispensable pour appréhender des applications industrielles potentielles, notamment dans le secteur de la production de composites avec divers procédés d'extrusion, mais également pour la préparation de revêtements ou de nouveaux emballages.

L'ensemble de ce travail a donc permis de proposer de nouvelles voies de valorisation de déchets marins ou agricoles et ouvre de nouvelles perspectives de recherche. Il est très judicieux de travailler avec les NCCs issues de la posidonie feuille ayant un facteur de forme bien plus élevé par rapport à la posidonie pelote ainsi que la tige de vigne. De la même façon, d'autres types de matrices polymères pourraient être envisagés. Pour les NFCs, les nanoparticules issues de la posidonie pelote et de la tige de vigne sont intéressantes à exploiter. La voie de dérivatisation de la nanocellulose pour produire des nanoparticules modifiées pourrait ainsi être testée (éthers d'alkyles, esters, etc.) dans des applications de pointe par exemple dans les domaines médical ou alimentaire.

Finalement, l'utilisation des nanocellulose préparées pour des applications papetières permettrait d'ajouter de nouvelles fonctions au papier traditionnel tel que l'effet barrière à l'oxygène, par exemple. Des études d'utilisation des NFCs issues de la biomasse comme matière pour produire de nanopapiers sont en cours.